



# Etude des effets d'échelle sur le comportement mécanique de film mince en verre métallique

Antoine Volland

## ► To cite this version:

Antoine Volland. Etude des effets d'échelle sur le comportement mécanique de film mince en verre métallique. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI073 . tel-00872887

**HAL Id: tel-00872887**

**<https://theses.hal.science/tel-00872887>**

Submitted on 14 Oct 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Antoine Volland**

Thèse dirigée par **Jean-Jacques Blandin**  
et codirigée par **Sébastien Gravier**

préparée au sein du laboratoire **Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**  
et de l'école doctorale **Ingénierie-Matériaux, Mécanique, énergétique, Environnement, Procédés, Production**

# Etudes des effets d'échelle sur le comportement mécanique de films minces en verre métallique

Thèse soutenue publiquement le **27 Juin 2012**,  
devant le jury composé de :

**M., Jean-Pierre Raskin**

Professeur, Université catholique de Louvain, IMAP, Louvain-La-Neuve, Président

**M., Yannick Champion**

Directeur de recherche CNRS, ICMPE, Paris, Rapporteur

**M., Jean-Marc Pelletier**

Professeur, INSA de Lyon, MATEIS, Lyon, Rapporteur

**M., Rafael Estevez**

Professeur, Université Joseph Fourier, SIMaP, Grenoble, Examineur

**M., Jean-Jacques Blandin**

Directeur de recherche CNRS, SIMaP, Grenoble, Directeur de thèse

**M. Sébastien Gravier**

Maître de conférence, Université Joseph Fourier, SIMaP, Grenoble, Co-Directeur  
de thèse



# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Etat de l'art</b>	<b>7</b>
1.1 De l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique . . . . .	9
1.2 Évolution des propriétés des métaux cristallins en fonction de l'échelle . . .	10
1.2.1 Dépendance de la cristallographie avec l'échelle . . . . .	10
1.2.2 Exemple d'effet d'échelle sur la conductivité des métaux . . . . .	13
1.2.3 Effet d'échelle sur les propriétés mécaniques des métaux . . . . .	14
1.3 Les verres métalliques . . . . .	15
1.3.1 Structure des verres métalliques . . . . .	16
1.3.2 Historique . . . . .	17
1.3.3 Règles empiriques pour l'élaboration . . . . .	18
1.3.4 Obtenir un verre métallique massif . . . . .	18
1.3.5 Températures de transition vitreuse et de cristallisation . . . . .	19
1.3.6 Extrapolation de l'effet d'échelle sur la conductivité des amorphes. .	20
1.4 Comportement mécanique des verres métalliques à l'échelle macroscopique .	21
1.4.1 Déformation homogène . . . . .	23
1.4.2 Déformation hétérogène . . . . .	25
1.5 Effets d'échelles sur les propriétés mécaniques des verres métalliques . . . .	32
1.5.1 Observations expérimentales . . . . .	33
1.5.2 Propriétés mécaniques . . . . .	44
1.5.3 Discussion sur les verres métalliques, leurs modes de déformations et l'effet d'échelle . . . . .	47
1.6 Film mince en verres métalliques . . . . .	54
1.6.1 Elaboration de films minces en verre métallique. . . . .	54
1.6.2 Applications des films minces amorphes et propriétés fonctionnelles .	57
Résumé . . . . .	61
<b>2 Elaboration des films minces amorphes</b>	<b>62</b>
2.1 Composition de la cible et élaboration . . . . .	63
2.1.1 Amorphisation des binaires Cu-Zr et Ni-Zr . . . . .	63
2.1.2 Conséquences de l'oxydation sur des films minces . . . . .	64
2.1.3 Elaboration de la cible . . . . .	68
2.1.4 Magnetron Sputtering Physical Vapor Deposition (MS-PVD) . . . .	69
2.2 Dépôts des films minces amorphes . . . . .	71

2.2.1	Détermination des paramètres de déposition . . . . .	72
2.2.2	Variations des épaisseurs . . . . .	74
2.2.3	Contraintes internes . . . . .	77
2.2.4	Rugosité . . . . .	79
2.2.5	Masse volumique . . . . .	80
2.3	Caractérisation structurale . . . . .	80
2.3.1	Evaluations de l'amorphisation par DRX . . . . .	80
2.3.2	Observation de la structure au MET . . . . .	81
2.3.3	Températures caractéristiques . . . . .	82
2.3.4	Compositions des films minces . . . . .	83
	Résumé . . . . .	85
<b>3</b>	<b>Développements expérimentaux</b>	<b>86</b>
3.1	Techniques de microélectronique . . . . .	87
3.1.1	Salles blanches . . . . .	87
3.1.2	Substrat de silicium (100) . . . . .	88
3.1.3	Resines . . . . .	89
3.1.4	Spin coating . . . . .	90
3.1.5	Lithographie . . . . .	90
3.1.6	Lift off . . . . .	91
3.1.7	Gravure du silicium . . . . .	91
3.1.8	Résumé des étapes classiques en microélectronique . . . . .	98
3.2	Design des masques . . . . .	99
3.2.1	Cahier des charges et méthodologie de la conception . . . . .	99
3.2.2	Design des éprouvettes mécaniques . . . . .	102
3.3	Systèmes expérimentaux . . . . .	113
3.3.1	Dispositif de microtraction . . . . .	114
3.3.2	Détermination des propriétés élastiques par diffusion Brillouin . . . . .	116
3.3.3	Nanoindentation . . . . .	120
3.3.4	Nanoflexion . . . . .	124
	Résumé . . . . .	127
<b>4</b>	<b>Analyse du comportement mécanique</b>	<b>128</b>
4.1	Évaluation des constantes élastiques par diffusion Brillouin . . . . .	130
4.2	Nanoindentation . . . . .	137
4.2.1	Résultats préliminaires . . . . .	137
4.2.2	Evolution des courbes de charges en fonction de la pénétration . . . . .	138
4.2.3	Évolution de la dureté . . . . .	143

4.2.4	Evolution du Module de Young . . . . .	144
4.2.5	Energie dissipée et mécanisme de déformation . . . . .	148
4.2.6	Analyse des empreintes des indents . . . . .	151
4.3	Flexion . . . . .	160
4.3.1	Eprouvettes de flexion . . . . .	160
4.3.2	Analyses et corrections des courbes contrainte-déformation . . . . .	161
4.3.3	Comportement élasto-plastique parfait . . . . .	164
4.3.4	Relations entre les bandes de cisaillement et les serrations . . . . .	166
4.3.5	Caractérisation des bandes de cisaillement . . . . .	168
4.4	Bilan général et discussion . . . . .	171
	Résumé . . . . .	174
<b>Conclusions et perspectives</b>		<b>176</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>188</b>
<b>Index</b>		<b>198</b>

# INTRODUCTION

---

Les métaux amorphes, ou verres métalliques, forment un groupe de matériaux à la croisée des chemins entre l'état liquide et l'état solide qui pourrait se traduire par la disposition des atomes comme dans un liquide et leur absence de mobilité comme dans les solides. D'un point de vue structural, ces matériaux présentent donc une répartition aléatoire des atomes, avec un ordre à courte distance qui donne des zones de densité variable, appelées "volumes libres" pour celles présentant les plus faibles densité. Les positions hors équilibre des atomes des amorphes constituent par définition un matériau dans un état métastable. Cet état métastable est ainsi observé depuis presque 60 ans au moyen de refroidissement extrêmement rapide. Si le premier matériau amorphe a été obtenu par un dépôt rapide de Bismuth et de Gallium sur un substrat refroidi à l'hélium liquide [Buckel and Hilsch, 1954], c'est sur des verres métalliques sous forme de ruban, usuellement fabriqués par trempe sur roue en rotation, que les premières études ont principalement porté. L'évolution des techniques de trempe ont ensuite permis d'élaborer des verres métalliques massifs (BMG) et de découvrir des compositions permettant d'accéder à des matériaux amorphes comme des plaques de plusieurs dizaines de centimètres de côté et d'établir des règles empiriques pour leur élaboration.

Si les premières applications des verres métalliques portaient sur leurs propriétés magnétiques, parmi les plus significatives se trouvent les propriétés mécaniques exceptionnelles dont ils font preuve, notamment grâce à des limites à rupture pouvant être jusqu'à 2 à 5 fois plus importantes que celles de métaux cristallins de compositions proches [Ashby and Greer, 2006]. Ces qualités pourraient en faire de bons candidats en tant que matériaux de structure s'ils ne présentaient macroscopiquement des signes de rupture fragile. En effet, les éprouvettes de verres métalliques ne présentent pas ou très peu de plasticité, avec une rupture localisée dans des bandes de cisaillement (SB). De plus, les tailles maximales des matériaux obtenus, n'excédant pas le mètre pour des compositions bien spécifiques, ont limité leur utilisation à des marchés de niches comme pour les transformateurs électriques, ou pour les articles de sports (skis, raquettes, club de golf) ou la bijouterie (boîtiers de montre, bouteilles de parfum).

L'amélioration des propriétés mécaniques passe par la compréhension des mécanismes de déformation. A température ambiante, ils se traduisent par la propagation de bandes de cisaillement. Bien souvent, ces dernières conduisent à une rupture brutale du matériau, localisée dans une bande principale. Parmi les modèles inventés pour expliquer les mécanismes de déformation, celui actuellement retenu est le modèle des zones de cisaillement. Ce modèle suggère que ces zones, généralement constituées de volumes libres peuvent se cisailer lorsqu'elles sont soumises à une contrainte. La propagation de

cette contrainte conduirait à un cisaillement global du matériau. Mais ces mécanismes de déformation demeurent encore globalement incompris, notamment sur les facteurs qui autorisent des déformations plastiques pour certaines compositions où sur les mécanismes d'initiation de ces bandes de cisaillement.

L'absence de longueur caractéristique dans les amorphes aurait pu laisser penser qu'aucun effet d'échelle ne serait observable. Cependant, il y a quelques années, des observations ont mis en évidence des déformations homogènes sur des éprouvettes de tailles inférieures au micromètre. Mais pour ces études, la taille des échantillons, les outils de caractérisation et les techniques de fabrication conduisent parfois à des erreurs importantes. L'utilisation massive de la découpe FIB pour usiner des éprouvettes a suscité par exemple des doutes sur l'existence ou non de modifications structurales de surface qui tendraient à voir le rapport des volumes modifiés sur le volume total augmenter, avec pour conséquence l'introduction d'effets de surface qui ne dépendraient pas directement du matériau.

Avec la vulgarisation des techniques de microélectronique, de nouvelles pistes de fabrication s'ouvrent aux amorphes. Comme le premier amorphe obtenu en 1954 sous forme de film mince par Buckel, le recours à l'évaporation atomique et les techniques issues de la microélectronique permettent d'envisager l'élaboration et la conception d'éprouvettes amorphes en film mince. Cette opportunité offre la possibilité de conduire simultanément des recherches fondamentales sur les mécanismes de déformation sur des matériaux amorphes, en passant par des essais mécaniques originaux et des procédés de caractérisation sur des éprouvettes pouvant aller jusqu'à quelques centaines de nanomètres, mais aussi d'ouvrir un vaste champ d'application aux verres métalliques amorphes par la pleine exploitation de leurs grandes propriétés mécaniques sous la forme de films minces pour la microélectronique.

Cette thèse se structure en quatre chapitres :

- Le chapitre I est une étude bibliographique sur l'état des connaissances sur les mécanismes de déformation des verres métalliques ainsi que sur l'observation des propriétés mécaniques en fonction de l'échelle étudiée.
- Le chapitre II présente l'élaboration des films minces amorphes et leurs propriétés.
- Le chapitre III est consacré à la description des procédés issus de la microélectronique permettant l'élaboration des éprouvettes ainsi que leur dimensionnement.
- Les films minces amorphes seront caractérisés principalement en nano indentation, en diffusion Brillouin et en flexion, permettant de remonter à l'évolution des propriétés comme les constantes élastiques, la limite élastique et la dureté aux petites échelles. Ce chapitre IV se terminera par une discussion sur les mécanismes de déformation entre les petites et les grandes échelles.

# CHAPITRE 1

---

Etat de l'art





## 1.1 De l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique

La science des matériaux, discipline à part entière, est née dès l'utilisation du bois puis du silex comme outils par les premiers êtres humains. L'accumulation des connaissances en science des matériaux à ensuite conduit à la fabrication de tout ce qui nous entoure aujourd'hui, de nos maisons à nos outils du quotidien comme notre fourchette ou nos vêtements. L'histoire de la science des matériaux a vu ainsi de grands changements, chacun associé à la découverte et à l'utilisation de connaissances dans de nouveaux domaines. On a pu ainsi dégager les ères de la pierre taillée (-10000 av. JC), puis polie (-5000 av. JC) suivies ensuite des ères des métaux avec le cuivre, le bronze et enfin le fer. La révolution industrielle apparaît au début du XIX<sup>ème</sup> siècle avec le développement de la production de masse qui entraîne un accroissement spectaculaire des besoins en matière première et en matériaux de construction. Pendant l'entre-deux-guerres, l'électronique apparaît avec le développement des communications (téléphone, radio). Au sortir de la seconde guerre mondiale est créé le premier ordinateur qui marque l'essor de l'électronique. L'évolution des sciences des matériaux s'est ensuite logiquement poursuivie avec l'avènement de la microélectronique et plus récemment des Nanotechnologies.

La tendance à la miniaturisation, imposée par des besoins d'économie de matières, d'augmentation des volumes de productions, d'optimisation des procédés de fabrication, d'économies d'énergie et de performances a conduit à réduire de plus en plus la taille des objets. Cet intérêt croissant pour la microélectronique, la micro mécanique avec les Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) et maintenant les Nano Electro Mechanical Systems (NEMS), a été porté notamment par les applications informatiques et les télécommunications. De nouvelles interrogations sur les propriétés des matériaux à ces échelles sont apparues. Il y a d'abord eu les propriétés électriques et magnétiques pour le traitement, le transfert et le stockage de l'information, mais aussi les propriétés mécaniques pour la durée de vie de ces matériaux soumis à de nombreuses sollicitations (fatigue mécanique ou électrique).

Avec la miniaturisation sont apparues des limites physiques ou de nouvelles propriétés intéressantes qui ont contribué à l'essor des micro et nano technologies. Ces limites sont issues de la nature même des matériaux ou des procédés d'élaboration utilisés pour fabriquer certains objets.

## 1.2 Évolution des propriétés des métaux cristallins en fonction de l'échelle

### 1.2.1 Dépendance de la cristallographie avec l'échelle

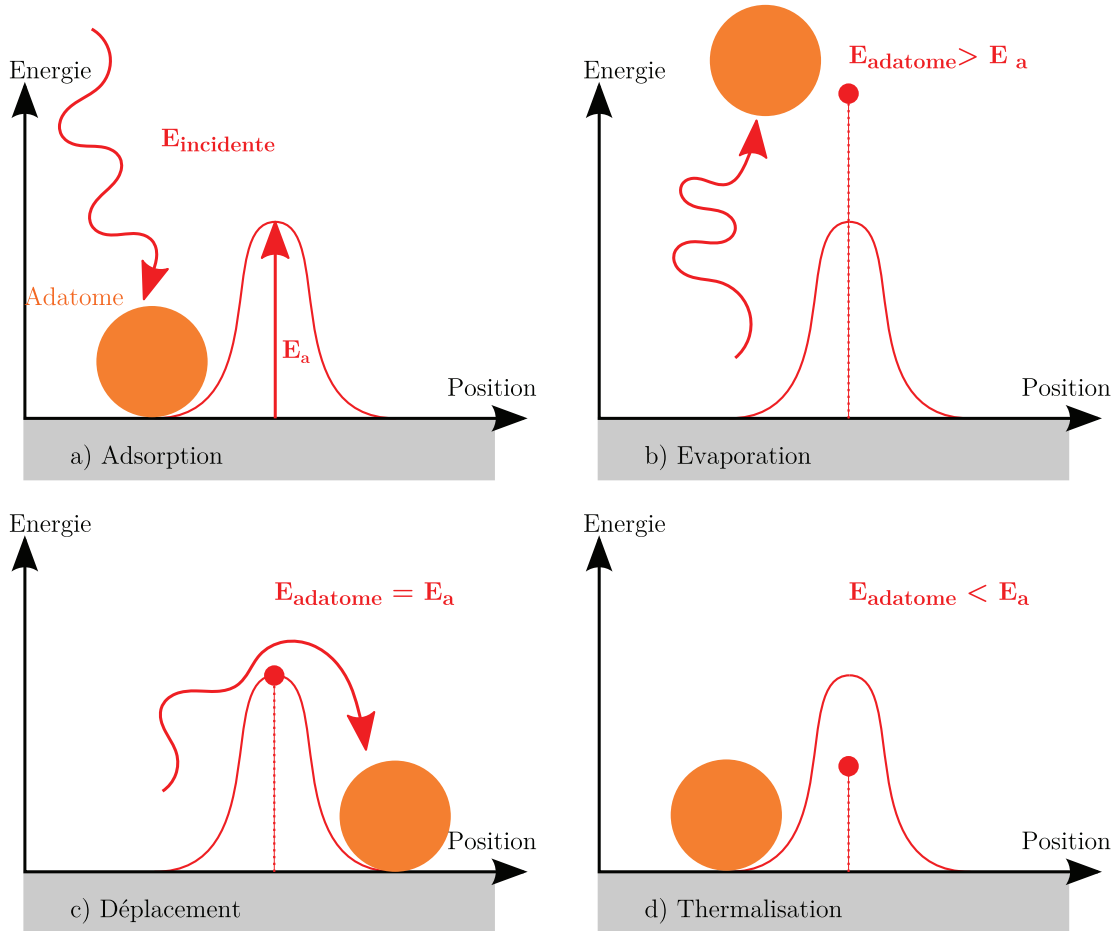
En métallurgie, les alliages, mélanges de différents métaux, peuvent être abordés de manières diverses. Une de ces approches est l'étude de la microstructure. Elle consiste à observer l'organisation des atomes d'un matériau. Dans un alliage cristallin, à l'échelle microscopique, les atomes forment des grains qui sont caractérisés par la cristallographie (définie par des paramètres géométriques entre les atomes formant un motif récurrent), l'orientation des cristaux, les joints de grains, la taille des grains et la composition. Ces paramètres jouent un rôle très important sur les propriétés finales de chaque alliage. Grâce à l'amélioration des connaissances en science des matériaux, il est devenu possible de modifier les propriétés de ceux-ci. Ainsi, des procédés adaptés permettent d'obtenir par exemple une orientation préférentielle des grains ou un seul mono cristal. La composition est modifiée par l'ajout d'éléments. De même, la taille des grains peut varier avec des procédés de recuit ou de déformation comme le laminage ou l'ECAE (Equal Channel Angular Extrusion). Tous ces procédés partent d'un alliage massif, parfois brut de fonderie, et lui font subir des traitements pour le modifier. Ces méthodes d'élaboration sont comparables sur le principe au concept de Top-down issue de la microélectronique. On part de l'élément massif pour le travailler et ainsi modifier son organisation atomique. L'échelle de départ est macroscopique pour descendre au microscopique. Un inconvénient de cette approche est le temps investi pour obtenir des pièces de quelques micromètres.

Par opposition, dans le concept de Bottom-up, les matériaux sont élaborés à partir des atomes vers la structure finale. Ainsi, un nombre impressionnant de procédés ont été développés pour élaborer des films minces. Ces procédés se répartissent en deux catégories : les dépôts physiques en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) et les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition).

Toutes les considérations énergétiques sur le comportement des atomes qui suivent dans les prochains paragraphes sont décrits plus en détail dans le livre de Freund et Suresh [Freund and Suresh, 2004].

Des atomes en phase vapeur possèdent une énergie incidente fixée par la température, la pression et leur nature. Une telle énergie oriente le mouvement des atomes dans leur environnement ainsi que leur devenir en cas de contact avec un autre élément. L'interaction d'un atome avec un autre présente un minimum d'énergie potentielle pour laquelle l'atome peut se stabiliser (s'il est loin, il va être attiré, et s'il est trop près il sera repoussé). Si l'on envisageait maintenant de retirer un des 2 atomes, il faudrait apporter une énergie suffisante à l'atome pour sortir de ce puits de potentiel et rompre la liaison. On parlera

alors de barrière d'énergie de liaison  $E_a$ . De façon analogue, on peut envisager un atome qui arrive avec sa propre énergie sur une surface, on parle d'adatoms comme sur la figure 1.1.a) lorsqu'un atome est adsorbé, c'est à dire lorsqu'il se fixe sur une surface solide. On distingue alors trois niveaux entre l'énergie potentielle de l'adatome et  $E_a$ .



**Figure 1.1** – Schéma montrant 3 niveaux d'énergie pour un adatome en fonction de la barrière d'énergie de liaison  $E_a$ .

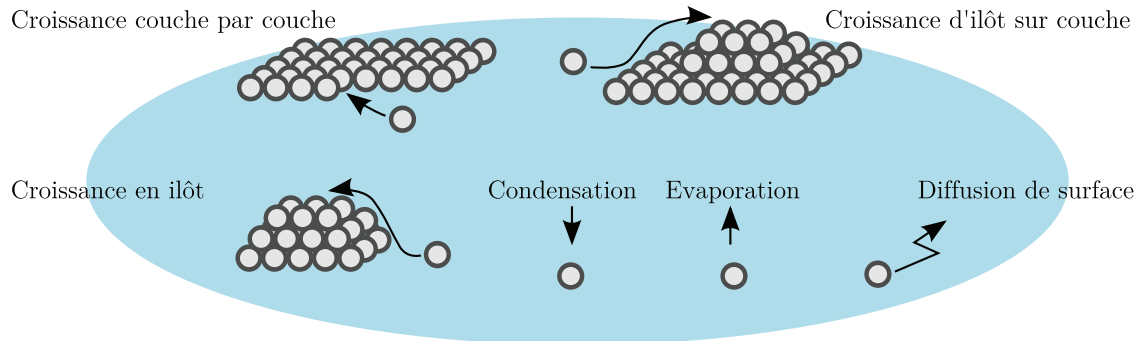
- Si  $E_{\text{adatom}}$  est supérieure à  $E_a$ , la liaison est rompue et l'atome retourne en phase vapeur (figure 1.1.b).
- Si  $E_{\text{adatom}}$  est égale à  $E_a$ , les atomes n'ont pas l'énergie nécessaire suffisante pour retourner en phase vapeur, mais ont suffisamment d'énergie pour se déplacer sur la surface pour atteindre une nouvelle position avec une valeur d'énergie minimale (figure 1.1.c).
- Si  $E_{\text{adatom}}$  inférieur à  $E_a$ , l'adatome n'a pas suffisamment d'énergie pour franchir la barrière d'activation pour se déplacer (figure 1.1.d).

Par la suite, la croissance des films dépend du niveau énergétique de chaque atome adsorbé  $E_{\text{adatom}}$ . On observe expérimentalement divers modes de croissance : soit les

atomes ont suffisamment d'énergie pour bouger, soit ils restent dans leurs positions. Si l'on se place dans le cas où les atomes ont suffisamment d'énergie pour se déplacer, on observe, comme sur la figure 1.2, des croissances de films cristallins de type :

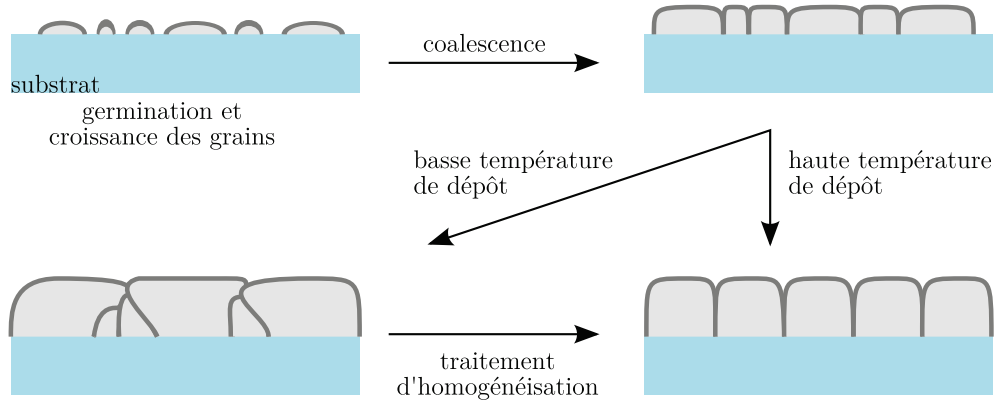
- Couche par couche (layer by layer) : les atomes se répartissent de façon homogène en formant des couches complètes avant de commencer une autre couche. Idéalement, ce genre de film pourrait conduire à des films monocristallins.
- Ilôt sur couche (Island on layer) : les atomes forment une première couche avant de se développer en îlot.
- Ilôt : les atomes forment directement des clusters ou groupes d'atomes qui grossissent directement sur le substrat.

Si la diffusion des atomes n'est pas possible sur la surface, la réorganisation des atomes est limitée ou inexistante et ceux-ci ne peuvent atteindre une position d'équilibre plus favorable. On obtiendra une multitude de clusters conduisant à la formation de structures cristallines fines. Dans un cas extrême, si le nombre d'atomes incidents est suffisant et si la différence d'énergie entre l'énergie potentielle de l'adatome et la barrière d'énergie  $E_a$  est grande, les adatoms peuvent se fixer sur la surface sans avoir le temps d'atteindre le minimum d'énergie, pour former finalement un amorphe. On imagine qu'ils sont alors bloqués par les atomes de la couche supérieure sans avoir le temps d'atteindre leur position d'équilibre la plus stable. On obtient ce que l'on appellera par la suite un film amorphe.



**Figure 1.2** – Schéma illustrant les différents modes de croissance de films minces . Adapté de [Freund and Suresh, 2004].

Dans le cas des films cristallins, les premiers atomes déposés forment des îlots ou clusters. La figure 1.3 montre schématiquement qu'en grossissant, les clusters coalescent en formant des grains avec des orientations cristallographiques différentes. En fonction de la thermodynamique, ils peuvent ensuite conduire soit à une structure colonnaire où tous les grains ont la même vitesse de croissance, soit à la formation de grains préférentiels qui grossissent au détriment des autres, puis, qui peuvent subir un traitement thermique de maturation pour homogénéiser la structure et finalement aboutir à une structure du type colonnaire.



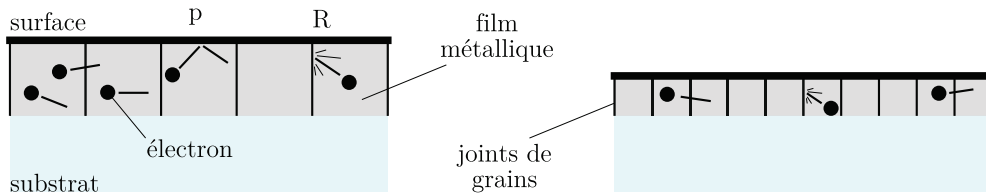
**Figure 1.3** – Schéma des différentes étapes de croissance d'un film cristallin sur un substrat. Les clusters se forment, puis coalescent. La structure finale est soit colonnaire, soit présente des grossissements préférentiels des grains.

Fabrègue et al. ont réalisé des films minces d'aluminium pur de 150, 250 et 500 nm d'épaisseur par pulvérisation par faisceau d'électron sous vide à 150 °C [Fabrègue et al., 2007]. Ils ont ainsi observé que la taille des grains est très proche de celle de l'épaisseur des films. Ainsi, la taille des grains dans les films minces semble être dépendante de l'épaisseur des films. Cela constitue en soi un premier effet d'échelle observable : l'épaisseur d'un film mince peut avoir une influence sur sa structure.

### 1.2.2 Exemple d'effet d'échelle sur la conductivité des métaux

Pour les micro-électroniciens, l'effet d'échelle qui importe est l'évolution de la résistivité  $\rho_f$  dans les films minces avec leurs épaisseurs. Un modèle proposé par Mayadas s'écrit selon l'équation 1.1 et peut être représenté par la figure 1.4 .

$$\rho_f = \rho_{bulk} \left( 1 + \frac{3 \cdot l_0 \cdot (1 - p)}{8t} + \frac{7 \cdot l_0 \cdot R}{5d \cdot (1 - R)} \right) \quad (1.1)$$



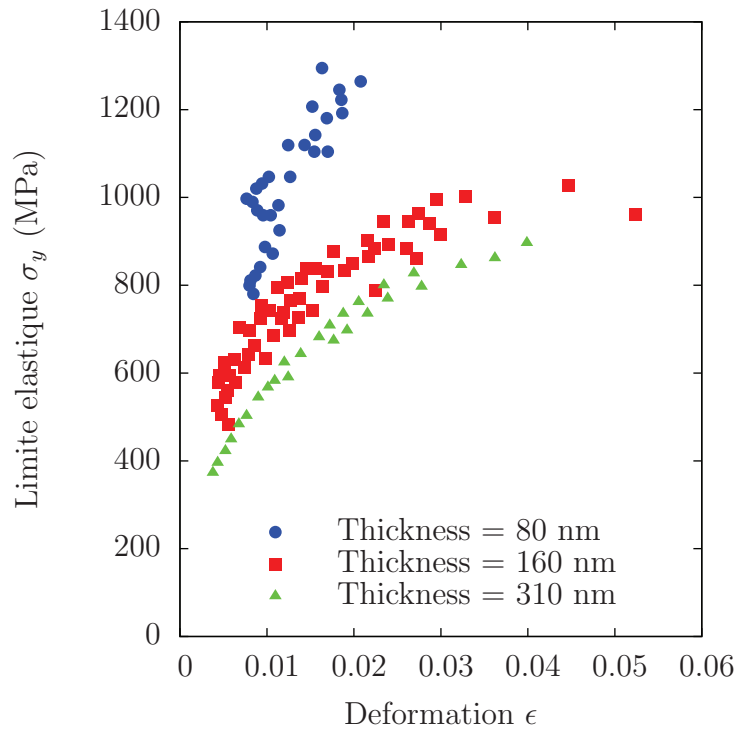
**Figure 1.4** – Schéma montrant le comportement des électrons vis à vis de la surface et des joints de grains dans des films d'épaisseurs différentes.

La résistivité du film  $\rho_f$  fait intervenir la résistivité du matériau massif  $\rho_{bulk}$ ,  $l_0$  est le libre parcours moyen des électrons,  $p$  ( $0 \leq p \leq 1$ ) est la probabilité qu'un électron se réfléchisse de manière élastique à la surface externe du film ou à l'interface film/substrat ( $p=0$  entraîne une perte de la phase et de l'amplitude),  $R$  ( $0 \leq R \leq 1$ ) est la probabilité

qu'un électron subisse une collision élastique au niveau des joints de grains (si  $R=1$ , les électrons sont confinés dans les grains) et  $d$  est la taille moyenne des grains. Comme on l'a vu au paragraphe précédent 1.2.1, il est observé que la taille des grains en microélectronique est du même ordre de grandeur que l'épaisseur des films. On peut imaginer alors comme sur la figure 1.4 que si l'épaisseur diminue, le nombre de grains par unité de surface va augmenter. Dans ce cas, l'augmentation de la quantité de joints de grains va entraîner une augmentation du nombre d'électrons réfléchis et accroître par conséquent la résistivité des films les plus minces.

### 1.2.3 Effet d'échelle sur les propriétés mécaniques des métaux

La figure 1.5 montre l'évolution de la contrainte uniaxiale en traction en fonction de la déformation pour des films minces de paladium [Idrissi et al., 2011] de 80, 160 et 310 nm. Idrissi et al mettent ainsi en évidence que la limite élastique de films minces de Paladium pur croît avec la diminution de l'épaisseur lorsqu'on se place à une déformation fixée.



**Figure 1.5** – Courbe contrainte déformation en compression uniaxiale pour des films minces de Paladium de 80, 160 et 310 nm.

Le comportement mécanique des matériaux cristallins a été très largement étudié durant les dernières décennies. Un des mécanismes qui permet d'expliquer les observations d'Idrissi sur les films minces de Paladium est connu sous le nom de loi de Hall-Petch ,

qui tend à faire croître la contrainte quand la taille des grains diminue. Dans les métaux cristallins, le glissement des dislocations est à l'origine de la déformation. Ces dislocations peuvent être bloquées ou ralenties par des défauts comme des inclusions, d'autres dislocations ou des joints de grains. Ainsi, la taille des grains est un paramètre important dans le comportement mécanique. La loi de Hall-Petch s'exprime selon l'équation 1.2.

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (1.2)$$

$\sigma_y$  est la limite élastique,  $\sigma_0$  est une constante intrinsèque du matériau correspondant à la contrainte à laquelle les dislocations commencent à se propager,  $k_y$  est le coefficient de durcissement et  $d$  est le diamètre moyen des grains. Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, 1.2.1, la taille des grains est classiquement de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film mince. Plus le film sera mince, plus la taille des grains sera petite. Ainsi, selon la loi de Hall Petch, on s'attend à obtenir une augmentation de la limite élastique.

Logiquement, on peut essayer de prédire l'évolution du comportement mécanique d'un matériau hypothétique dont la taille des grains serait infiniment petite. On pourrait alors s'attendre à une limite élastique égale à la limite élastique théorique. Cependant Schuh et Nieh observent sur des nanocristaux d'alliages de Nickel de quelques nanomètres de diamètre, que la dureté décroît avec le diamètre des grains [Schuh and Nieh, 2003]. Cette observation n'est pas compatible avec la loi de Hall Petch et une des explications réside dans les mécanismes de glissement aux joints de grains qui entraînent un adoucissement du matériau.

Indépendamment de ces mécanismes de glissements aux joints de grain, l'existence même de la déformation plastique par mouvements de dislocations est remise en cause quand la taille de la structure étudiée diminue. En effet, que devient la déformation plastique si le matériau ne contient plus suffisamment de dislocations ou de sources de dislocations ?

Dans tous les cas, ces effets d'échelles dans les métaux sont liés aux effets de structure d'un cristal avec ses défauts (dislocations, précipités ou taille de grains), qui modifieront les propriétés mécaniques. Si on imagine maintenant un métal amorphe, plusieurs questions se posent. Comment se comporterait mécaniquement un matériau sans grain ? Et si ce matériau existait, y aurait-il un effet d'échelle étant donné qu'il serait alors identique quelle que soit l'échelle d'observation ?

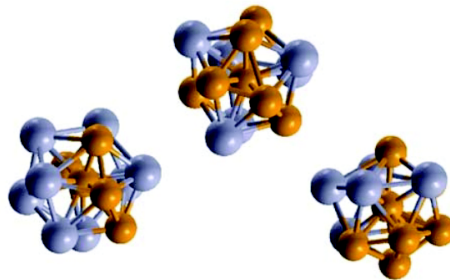
### 1.3 Les verres métalliques

Les alliages métalliques sont généralement dans un état cristallin après élaboration par fusion. Mais si une vitesse de refroidissement suffisamment grande est obtenue, il est possi-

ble d'éviter la cristallisation qui consiste en une organisation atomique avec l'énergie libre la plus basse. Ainsi, un matériau métallique amorphe (également appelé verre métallique, ou *Metallic Glass* (MG) en anglais) présente une organisation atomique similaire à celle dans l'état liquide et est communément appelé verre métallique. Cet état amorphe est caractérisé par un ordre atomique à courte distance entre les atomes mais une absence d'ordre à longue distance. Dans le paragraphe suivant, nous allons voir la définition d'une structure amorphe. Puis nous aborderons différents procédés d'élaboration et les concepts énergétiques associés aux verres métalliques massifs (ou BMG pour *Bulk Metallic Glass*).

### 1.3.1 Structure des verres métalliques

Une façon simple d'imaginer l'aspect de la structure d'un verre métallique est de fixer la position des atomes de l'alliage dans son état liquide. En 1960, des simulations et des mesure par diffractions de neutrons et de rayons X (DRX) ont été réalisées par Bernal et al et ont montré que dans un liquide monoatomique, les atomes semblent s'organiser de façon d'autant plus structurée que l'on se place près du liquidus [Bernal and Mason, 1960]. En 1964, Frank suggère qu'il existe une barrière énergétique pour initier la germination dans un liquide surfondu, qui provient de l'organisation icosaédrique (polyèdre à 12 sommets et 20 faces) des atomes [Frank, 1952]. Il est communément admis dans la communauté scientifique que de telles structures existent dans les liquides, notamment grâce à l'utilisation de simulations numériques, et ce malgré la difficulté à les démontrer expérimentalement. La figure 1.6 montrent des exemples d'icosaèdres CuZr utilisés par Cheng et al dans leurs modélisations numériques avec un atome de cuivre au centre [Cheng et al., 2008].



**Figure 1.6** – Exemples de structures icosaédriques obtenues en simulations numériques. Les petites sphères représentent les atomes de cuivre et les grandes les atomes de zirconium [Cheng et al., 2008].

Pour Cheng et al, le nombres de groupements icosaédriques augmente dans des alliages CuZr lors du refroidissement entre la température du liquidus et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [Cheng et al., 2008]. Ils montrent également que les atomes avec la plus faible mobilité sont ceux piégés par ces structures icosaédriques et que les alliages comprenant ces icosaèdres auront la meilleure capacité d'amorphisation. En 2006, des sim-



ulations de dynamique moléculaire sur des alliages NiP comparées à des mesures de DRX et d'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) ont montré que les liquides sont mieux organisés à basse température mais aussi que la nature des clusters formés diffère selon la nature des atomes [Sheng et al., 2006]. Lors d'un refroidissement, la structure atomique locale des verres sera donc composée d'icosaèdres d'autant plus irréguliers que la vitesse de refroidissement sera élevée. Ces icosaèdres constituent l'ordre à courte distance, c'est à dire que l'on peut estimer la position des plus proches atomes voisins. Plus ils seront irréguliers, et plus il sera difficile de déterminer la position des atomes de rang 2. On parlera d'absence d'ordre pour les atomes au delà de quelques distances inter atomiques.

L'absence d'ordre à longue distance dans les verres métalliques introduit un excès de volume appelé volume libre . Il est noté  $x$  et est défini comme le rapport entre le volume en excès et le volume dans un état complètement relaxé noté  $V^*$ . Plus le refroidissement sera rapide pour l'obtention du verre métallique, plus le volume libre sera important.

$$x = \frac{V - V^*}{V^*} \quad (1.3)$$

### 1.3.2 Historique

Les connaissances sur les verres métalliques ont été acquises progressivement au gré des techniques permettant d'obtenir ces matériaux. Les premiers verres métalliques macroscopiques ont été obtenus par trempe sur roue (en anglais *melt-spinning*) en 1959 par Duwez et Klement. Cela consistait en une trempe rapide d'un alliage fondu sur une roue en cuivre en rotation à grande vitesse, équipée d'un système de refroidissement [Klement et al., 1960]. Ils obtinrent ainsi le premier verre métallique sous forme de ruban à partir d'un binaire Au-Si, d'une épaisseur de 10 micromètres grâce à une vitesse de refroidissement supérieure à  $10^6 \text{ K.s}^{-1}$ . Les rubans obtenus pouvaient présenter une épaisseur de quelques microns jusqu'à une centaine de micromètres selon les alliages utilisés.

Quelques années après, les premières compositions ternaires ont été obtenues avec des bases paladium (Pd-Si-Ag, Pd-Si-Cu and Pd-Si-Au) et des vitesses de refroidissement inférieures à  $10^3 \text{ K.s}^{-1}$  [Chen, 1974]. Au début des années 90, de nouvelles compositions font leur apparition, principalement grâce aux travaux des équipes d'Akihisa Inoue. C'est le début des verres métalliques massifs avec une augmentation de la taille critique de quelques centaines de micromètres à plusieurs centimètres. Citons par exemple les bases Magnesium [Inoue et al., 1988], les bases Zirconium [Inoue et al., 1990], les bases Fer [Inoue et al., 1997] ou les bases Paladium [Inoue et al., 1997]. En 1992, Johnson et Paker commercialisent le premier verre métallique massif avec une composition  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  mieux connu sous l'appellation *Vitreloy 1* [Paker and Johnson, 1993].

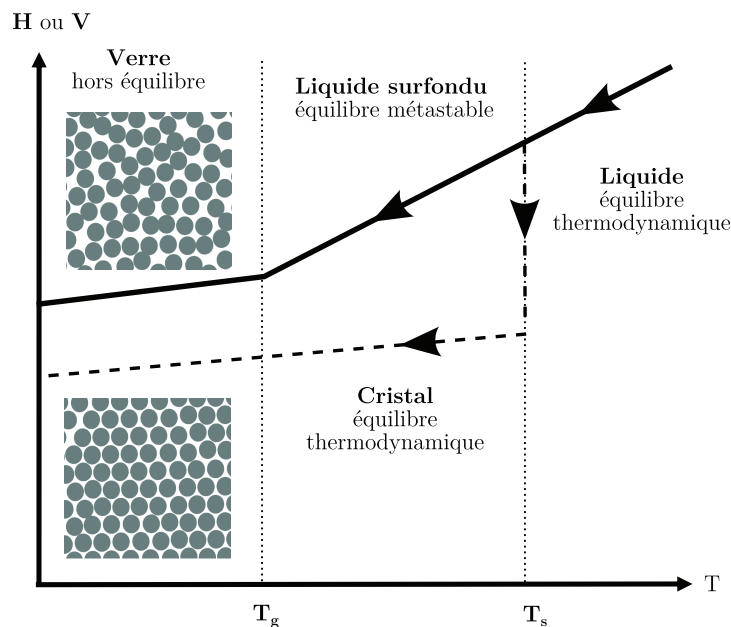
### 1.3.3 Règles empiriques pour l'élaboration

Un verre métallique est par définition dans un état métastable et aura tendance à cristalliser. Toute la difficulté de l'élaboration des verres réside dans la capacité à empêcher la formation et la croissance des cristaux. Pour cela, le système doit avoir une grande énergie d'interface liquide-solide et le réarrangement à longue distance des atomes doit être difficile. A partir des nombreuses études réalisées sur l'effet de la composition sur la capacité d'amorphisation d'un alliage métallique (ou GFA, *Glass Forming Ability*), des règles empiriques ont pu être érigées [Inoue, 2000] :

1. Les alliages doivent contenir au moins 3 éléments pour augmenter la difficulté à former des phases cristallines.
2. Une variation de 12 % entre les diamètres atomiques des éléments principaux permet d'augmenter le désordre de façon optimale.
3. L'enthalpie de mélange entre les éléments doit être négative.

### 1.3.4 Obtenir un verre métallique massif

Lors du refroidissement d'un alliage liquide, il est possible de suivre les variations de valeurs thermodynamiques comme l'enthalpie (ou le volume spécifique) en fonction de la température comme sur la figure 1.7.



**Figure 1.7** – Variations de l'enthalpie ( $H$ ) ou du volume ( $V$ ), en fonction de la température pendant le refroidissement d'un métal pur.  $T_g$  représente la température de transition vitreuse et  $T_s$  la température de solidification (ou de fusion).

Sur un tel diagramme, la solidification de l'état liquide vers l'état cristallin solide se traduit par une forte diminution de l'enthalpie comme sur la courbe en pointillé à la température de solidification. Lors d'un refroidissement suffisamment lent, les atomes s'arrangent entre eux pour minimiser l'énergie libre du système et l'équilibre thermodynamique est établi à température constante jusqu'à la solidification complète.

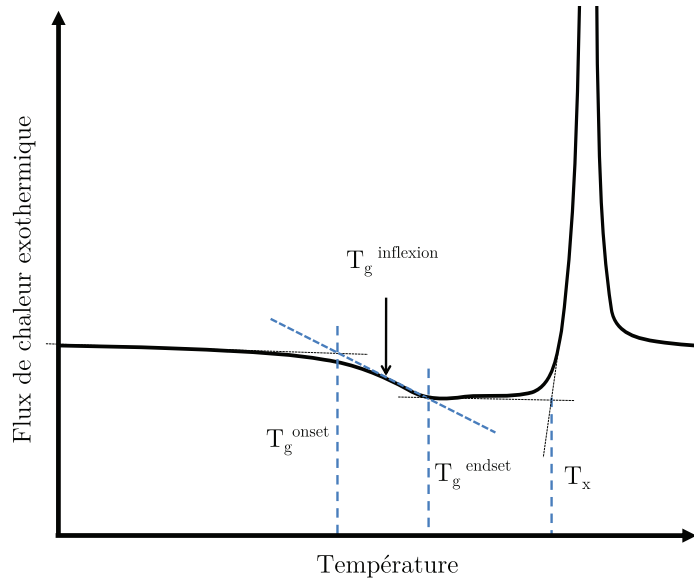
Si l'on augmente la vitesse de refroidissement, il est possible d'empêcher les atomes de se réorganiser. Dans ce cas, l'enthalpie décroît linéairement avec la température et n'atteint pas sa valeur minimale. Le métal est alors dans un état liquide, même en dessous de sa température de solidification. On qualifie ce métal liquide de surfondu. Le métal n'est pas à l'équilibre thermodynamique, il est alors dans un état métastable. La température continue à décroître et la viscosité va augmenter. En dessous d'une certaine température, les atomes n'ont plus suffisamment d'énergie pour bouger. Ils sont alors figés dans leur position. Cette température est appelée température de transition vitreuse,  $T_g$ . En dessous de  $T_g$ , l'enthalpie continue à décroître avec une pente proche de celle suivie lors du refroidissement de l'alliage à l'équilibre. On obtient ainsi un verre métallique.

### 1.3.5 Températures de transition vitreuse et de cristallisation

Afin de quantifier les domaines de température pour lesquels les propriétés mécaniques des verres changent, on effectue des mesures de calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Une mesure de DSC consiste à soumettre le matériau à une rampe de montée en température. Le flux de chaleur ainsi fourni est constant. Il peut alors se produire des réactions endo- ou exo-thermiques dans le matériau, qui modifient alors la quantité d'énergie à fournir afin de maintenir constante la rampe de montée en température. Ces réactions sont les conséquences de modifications structurales ou de changements d'états du matériau à l'échelle atomique. Ainsi, sur la figure 1.8, on distingue deux zones principales :

- Une zone endothermique correspondant à la zone de transition vitreuse. Elle débute avec le  $T_g$  "onset".
- Une zone très fortement exothermique correspondant à la cristallisation du matériau.

Dans la littérature, la température de transition vitreuse  $T_g$  retenue correspond souvent au  $T_g$  onset. La température de cristallisation  $T_x$  correspond au début de la baisse brutale du flux de chaleur apporté. La zone de transition vitreuse se définit comme l'intervalle de température entre  $T_g$  onset et  $T_g$  endset. La zone de liquide surfondu se définit par  $\Delta T = T_x - T_g$ . Il est communément admis que la déformation homogène d'un verre métallique se déroule dans cet intervalle.

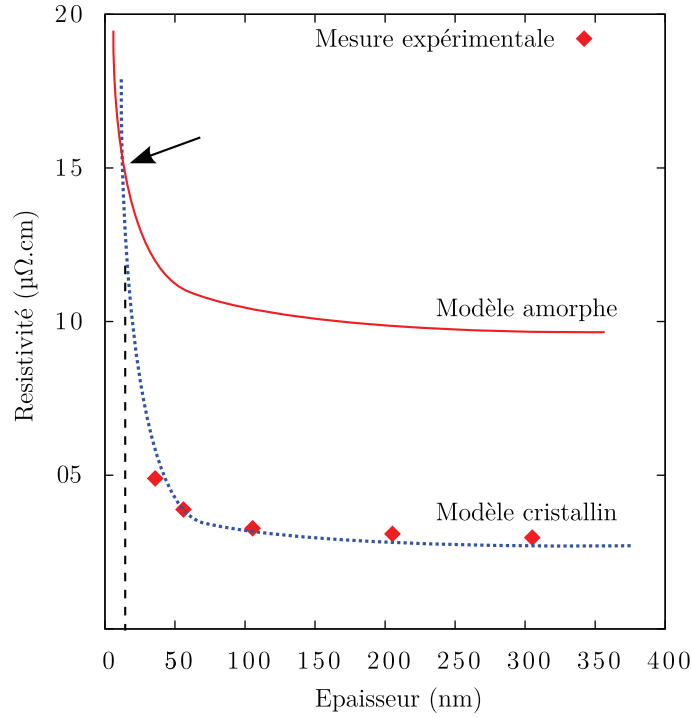


**Figure 1.8** – Courbe obtenue avec une DSC sur un échantillon  $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{27}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_{2.5}$  (communément appelé D"). On distingue la température  $T_g^{\text{inflexion}}$  pour la température de transition vitreuse, la zone de transition vitreuse délimitée par  $T_g^{\text{onset}}$  et  $T_g^{\text{endset}}$ , et  $T_x$ , la température de cristallisation, (début du pic exothermique).

### 1.3.6 Extrapolation de l'effet d'échelle sur la conductivité des amorphes.

La figure 1.9 présente la résistivité mesurée expérimentalement pour des films minces base or cristallin en fonction de l'épaisseur. Figurent également les courbes correspondantes des résistivités calculées à partir du modèle de Mayadas [Mayadas and Shatzkes, 1970]. A grande échelle, la résistivité d'un amorphe est plus grande que celle d'un matériau cristallin. En revanche, le modèle de la résistivité des films cristallins, montre qu'il existe une épaisseur de film en dessous de laquelle le film de verre aurait une résistivité plus faible. Comme on l'a déjà vu au paragraphe 1.2.2, le modèle de Mayadas prend en compte la conductivité du matériau (à l'échelle du matériau massif) et la réflectivité des électrons sur les joints de grains.

A l'état massif, l'ordonnancement des atomes dans un matériau cristallin facilite le déplacement des électrons contrairement à une structure amorphe. Mais du fait de la réflectivité des électrons sur les joints de grains, là où la résistivité augmente rapidement avec l'augmentation du nombre de joints de grains dans les cristallins, l'absence de grains dans les amorphes tend à limiter cette augmentation de la résistivité en rendant négligeable le terme prenant en compte la taille des grains. La conductivité serait alors meilleure dans les amorphes en dessous d'une certaine épaisseur de films. Même si une telle extrapolation reste à vérifier, une telle particularité des amorphes combinée à leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, les rendrait très intéressants pour les applications en microélectronique.



**Figure 1.9** – Résistivité en fonction de l'épaisseur obtenue expérimentalement pour des films minces cristallins Au en accord avec le modèle de Mayadas, et résistivité modèle d'un film amorphe, calculé à partir de la résistivité d'un BMG base Au et de l'hypothèse de l'absence de joint de grains. La flèche indique le moment où la résistivité dans un amorphe deviendrait plus faible que dans un métal cristallin lorsque l'on diminue l'épaisseur des films minces.

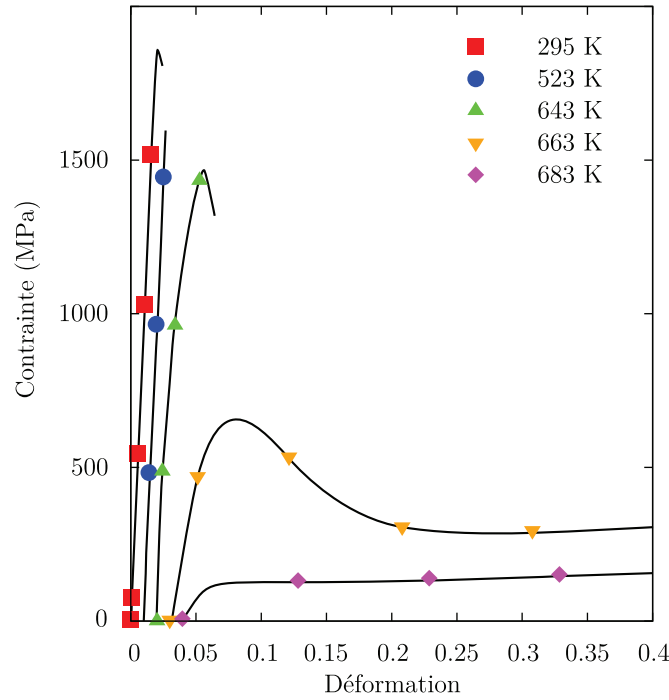
## 1.4 Comportement mécanique des verres métalliques à l'échelle macroscopique

Comme cela a été souligné, le fait qu'un matériau amorphe soit considéré comme étant homogène, ses propriétés mécaniques ne devraient pas varier pas avec l'échelle étudiée. Parmi toutes les études réalisées sur les verres métalliques, il semblerait que des effets d'échelles puissent malgré tout exister. La suite de ce chapitre a pour objectif de faire un état des lieux de la compréhension des mécanismes de déformation des verres métalliques à l'échelle macroscopique.

En général, à basse température, on observe macroscopiquement un comportement fragile avec une déformation pouvant aller jusqu'à 2 % comme sur la figure 1.10. Les courbes contrainte-déformation montrent qu'avec l'augmentation de la température, la capacité de déformation des verres augmente considérablement. A l'instar des verres d'oxydes de silicium utilisés par les souffleurs de verre, les verres métalliques, du fait de leur structure amorphe, présentent un phénomène de transition vitreuse dès que l'on se rapproche

de la température  $T_g$  onset définie au paragraphe 1.3.5 . A noter que les essais réalisés par Lu et al. sont réalisés à vitesse de déformation constante et que la viscosité peut varier avec la vitesse de déformation comme on le verra au paragraphe suivant.

Cette différence de comportement est facilement observable sur la figure 1.11. L'échantillon compressé à froid présente une rupture fragile alors que l'échantillon compressé à chaud se déforme de manière homogène pour une température supérieure à sa température de transition vitreuse.



**Figure 1.10** – Variation des courbes contrainte-déformation d'un Vitreloy 1 pour différentes températures à une vitesse de déformation de  $0.1 \text{ s}^{-1}$  [Lu et al., 2003].



**Figure 1.11** – Photos d'échantillons d'essais de compression de verre métallique mettant en évidence des exemples de déformation. De gauche à droite : massif avant essai, déformé à chaud (température proche de  $T_g$ ), présentant une déformation homogène [Laboratoire Simap] et déformé à froid avec une rupture fragile avec une bande de cisaillement principale [Han et al., 2009].

Ces modes d'écoulement sont le point de départ dans l'interprétation des mécanismes de déformation homogène et hétérogène.

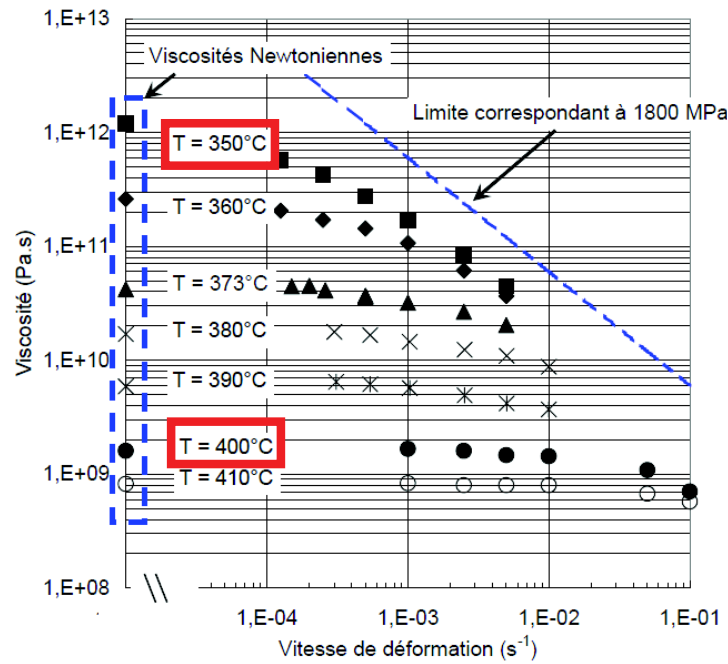
### 1.4.1 Déformation homogène

Le domaine de déformation homogène des verres métalliques se situe à des températures proches de  $T_g$ . A noter que cette gamme de température varie en fonction de l'élément majoritaire mais aussi de la composition globale de l'alliage. Il importe cependant de définir quelques notions sur les verres métalliques, directement liées aux capacités de déformation.

#### 1.4.1.1 Viscosité versus température et vitesse de déformation

L'écoulement d'un matériau s'évalue grâce à la viscosité qui se définit comme un rapport entre la contrainte axiale  $\sigma$  (en compression ou en traction) sur 3 fois la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  selon l'équation 1.4.

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} \quad (1.4)$$



**Figure 1.12** – Effet de la température (croissante de haut en bas) sur la viscosité d'un verre Vitreloy 1 montrant les régimes Newtoniens (faibles vitesses, températures élevées) et le régime non Newtonien (vitesse de déformation élevée ou température faible) en fonction de la vitesse de déformation [Gravier, 2006].

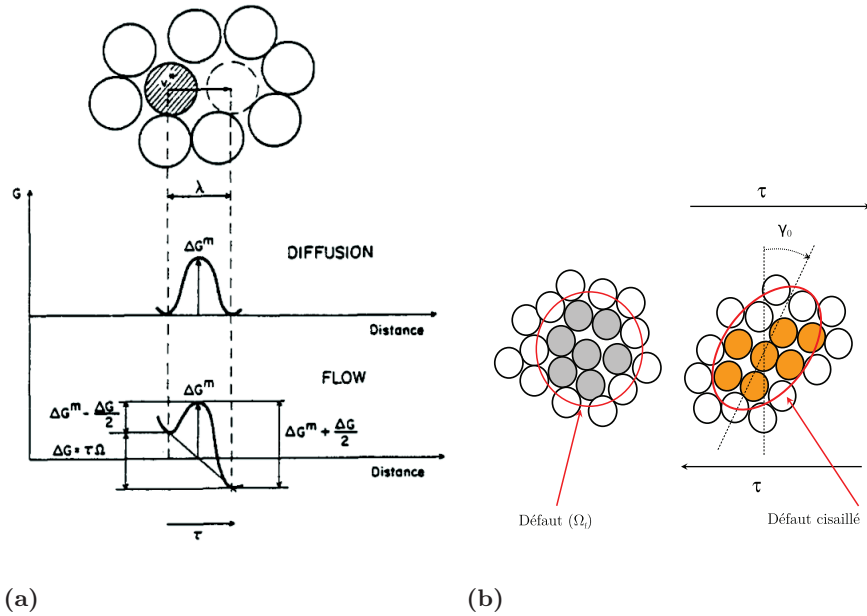
La figure 1.12 présente l'évolution de la viscosité d'un verre en fonction de la vitesse de déformation et de la température autour de  $T_g$ . On distingue alors deux régimes :

- Un régime Newtonien pour les faibles vitesses de déformation et/ou des températures élevées. La viscosité est indépendante de la vitesse de déformation.
- Un régime non Newtonien pour les vitesses de déformation élevées et/ou des températures plus faibles. La viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation.

Ces courbes soulignent également la sensibilité de la viscosité à la température. Sur la figure 1.12 une augmentation de 50 °C de la température permet de diviser la viscosité par 1000. On constate ainsi qu'une faible variation de température a des effets très importants sur la viscosité.

#### 1.4.1.2 Modèles d'écoulement à haute température

Jusque dans les années 2000, le modèle développé par Spaepen visible sur la figure 1.13(a), considérait les volumes libres comme une espèce de lacune atomique dans laquelle un atome pouvait sauter [Spaepen, 1977]. La déformation macroscopique résultait alors de sauts successifs d'atomes dans les lacunes précédemment créées. Si la simplicité de ce modèle permet de rendre compte des rhéologies observées à chaud [Blétry, 2004], il ne permettait pas d'expliquer les mécanismes de déformation à froid par bande de cisaillement.



**Figure 1.13** – Unité d'écoulement pour une température supérieure à  $T_g$  selon (a) le modèle des volumes libres [Spaepen, 1977], (b) le modèle des zones de cisaillement STZ avec un mécanisme de diffusion des atomes [Argon, 1979].

En parallèle, le modèle des zones de cisaillement (ou STZ pour Shear Transformation Zone) ou aussi appelé modèle d'Argon permet d'expliquer les deux modes de déformation.



Le défaut considéré dans ce modèle est un groupe d'atomes avec une fraction importante de volume libre comme sur la figure 1.13(b). Ce groupe d'atomes, soumis à une contrainte de cisaillement va se déformer d'autant plus facilement que la densité de volume libre est importante. Du fait de la haute température, ces défauts cisailés sont immédiatement relaxés et ne sont donc plus soumis à des contraintes de cisaillement. Cela entraîne donc un mouvement coopératif des atomes les uns par rapport aux autres [Argon, 1979].

A partir du modèle d'Argon, si l'on considère une zone de plus faible densité soumise à un cisaillement, l'augmentation de la température augmente la mobilité atomique des atomes les uns par rapport aux autres [Argon, 1979]. On cisillera alors d'autant plus facilement le défaut. De plus, la température favorise également la relaxation des contraintes dans le matériau. Ainsi, on obtient un cisaillement du défaut dans une configuration aussi stable que la position initiale. Si le défaut ne revient pas dans son état initial, même après relâchement de la contrainte, on parle alors de déformation viscoplastique. A l'échelle de l'échantillon, un nombre de défauts suffisant implique que tout le matériau se déforme.

L'une des conséquences de cette propriété des verres est qu'il existe des domaines de température proche de  $T_g$  et de vitesse de déformation permettant de les mettre en forme. De nombreuses études ont porté sur la déformabilité des verres métalliques [Schroers et al., 2007] et certaines, pour les plus impressionnantes ont conduit à obtenir des rapports de formes très importants notamment grâce aux techniques de nano moulage [Kumar et al., 2009].

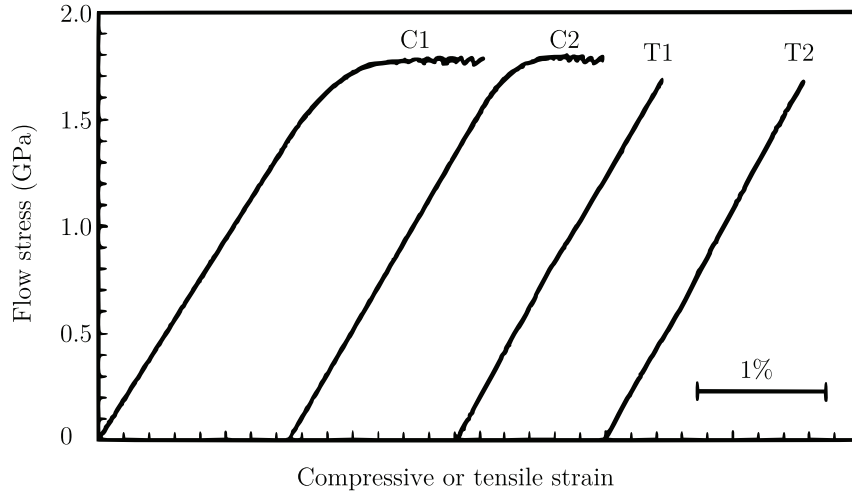
### 1.4.2 Déformation hétérogène

La figure 1.14 montre les courbes contrainte-déformation de verres métalliques base Zr, ici du D'' ( $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14.6}\text{Ti}_5$ ) [Zhang et al., 2004].

Ces courbes permettent d'extraire plusieurs informations sur les domaines élastiques et plastiques :

- Le comportement mécanique varie peu à froid avec la vitesse de déformation.
- La contrainte à rupture est sensiblement la même en traction qu'en compression (entre 1,7 et 1,8 GPa pour le verre D''). On notera ici qu'il n'y a pas de dispersion de la limite à rupture, remarque valable pour les verres métalliques en général, qui ne présentent pas de dispersion statistique quand à la limite à rupture.
- Seuls les essais en compression présentent un domaine plastique, pouvant aller jusqu'à 3% de déformation globale tandis que les échantillons en traction ont une déformation maximale de l'ordre de 2%.

Pour comparaison, des alliages cristallins base Zr conventionnels ont une limite élastique entre 500 et 700 MPa et leur module d'Young est 20% plus élevé.



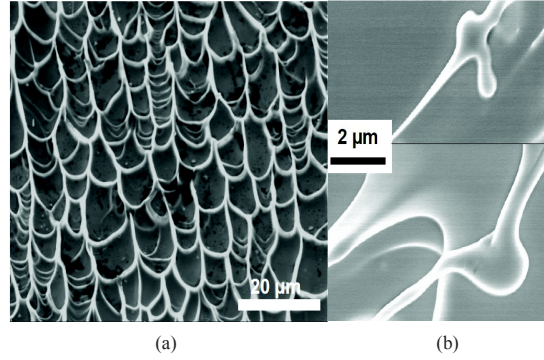
**Figure 1.14** – Courbes contrainte-déformation de verre métalliques base Zr mettant en évidence leur comportement en compression C1 et C2 avec des vitesses de déformation de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et C2 à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et en traction T1 et T2 respectivement à  $3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $3.10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [Zhang et al., 2004].

#### 1.4.2.1 Bandes de cisaillement

Soumis à une contrainte à basse température, les verres métalliques présentent le plus souvent une fracture localisée dans un plan dont l'orientation change avec le mode de sollicitation. Dans le cas de compressions uni axiales par exemple, le plan de la fracture forme un angle inférieur à  $45^\circ$  avec l'axe de chargement alors qu'il sera légèrement supérieur à  $45^\circ$  dans le cas des essais de traction [Zhang et al., 2003]. Ceci laisse à penser que les verres peuvent présenter une sensibilité à la pression hydrostatique. Par ailleurs, la fracture plane est généralement localisée dans un plan d'environ 10 nanomètres d'épaisseur [Zhang and Greer, 2006] communément appelé "bande de cisaillement" (*Shear Band*, SB).

Macroscopiquement, les courbes contrainte-déformation et l'observation des plans de rupture correspondent à un comportement fragile. Microscopiquement, chaque type d'essai est associé à des faciès de rupture différents : on parle de motif en "veines" pour la compression comme sur l'image 1.15.a et de motifs en rivières pour la traction [Zhang et al., 2004]. Ces motifs sont les témoins d'une plasticité locale. La présence de gouttelettes sur la figure 1.15.b observées à l'aide d'un MEB FEG (Field Emission Gun) sur les arêtes des veines suggèrent même l'existence d'une fusion locale.

À partir d'échantillons de verres métalliques recouverts d'une fine couche d'étain, Lewandowski et Greer montrent qu'il existe une zone autour de la bande de cisaillement où l'étain a fondu, révélant par là même une élévation locale de la température. De l'observation de la taille des gouttelettes d'étain, ils estiment que la température dans la bande pourrait atteindre jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  en quelques nanosecondes, corroborant ainsi l'observation des gouttelettes observées sur la figure 1.15.b [Lewandowski and Greer, 2005].



**Figure 1.15** – (a) Image MEB du faciès de rupture d'un échantillon en compression de Vitreloy 1. Il met en évidence le motif en veines. (b) Gouttelettes révélées sur une image prise au MEB FEG [Gravier, 2006].

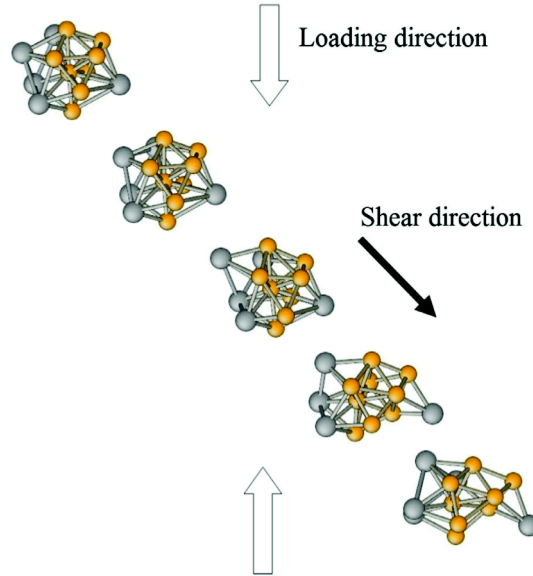
Au regard de l'écart entre la température de fusion des verres et la température atteinte dans les bandes, une modification de la structure amorphe est envisageable. Shibata et al montrent alors sur des éprouvettes de flexion  $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$  qu'aucune cristallisation ne survient dans la bande de cisaillement mais plutôt autour de cette dernière entre 20 et 130 nm du centre de la bande. Une des explications avancées repose sur le différentiel de température entre la bande et le reste du matériau. L'écart entre la température maximale atteinte et la température ambiante induit un gradient important de la vitesse de refroidissement dans la bande qui provoque un phénomène similaire à une trempe, permettant de conserver l'état amorphe. En revanche, la faible variation de température diffusée autour de la bande de cisaillement présente un gradient de refroidissement plus faible et correspondrait à un refroidissement lent, entraînant une cristallisation [Shibata et al., 2010].

#### 1.4.2.2 Modèle des STZ pour la déformation hétérogène.

Si le modèle de Spaepen vu au paragraphe précédent ne permet pas d'expliquer l'apparition des bandes de cisaillement, celui d'Argon en revanche offre une piste sur la compréhension des mécanismes de déformation. Dans le modèle des STZ à basse température, Argon considère des zones de moindre densité (ou de plus grand volume libre) soumis à une contrainte de cisaillement. Deux réponses des groupes d'atomes sont alors possibles. Si le déplacement des atomes est faible, relâcher la contrainte entraîne un retour élastique des atomes à leurs positions initiales. En revanche, si l'on provoque une réorganisation de la position des atomes, on se place dans le domaine viscoplastique. Le défaut est donc cisailé par un mouvement global d'un groupe d'atomes sur un autre afin de relaxer la

contrainte comme cela est représenté sur la figure 1.13(b) vue précédemment.

La figure 1.16 montre l'évolution de la déformation d'un icosaèdre ZrCu qui se cisaille à presque  $45^\circ$  sous une sollicitation en compression uni axiale [Cao et al., 2009]. Cette représentation issue d'une étude en dynamique moléculaire permet d'observer en 3 dimensions pour un icosaèdre le résultat d'un mécanisme similaire à celui décrit par Argon en deux dimensions.

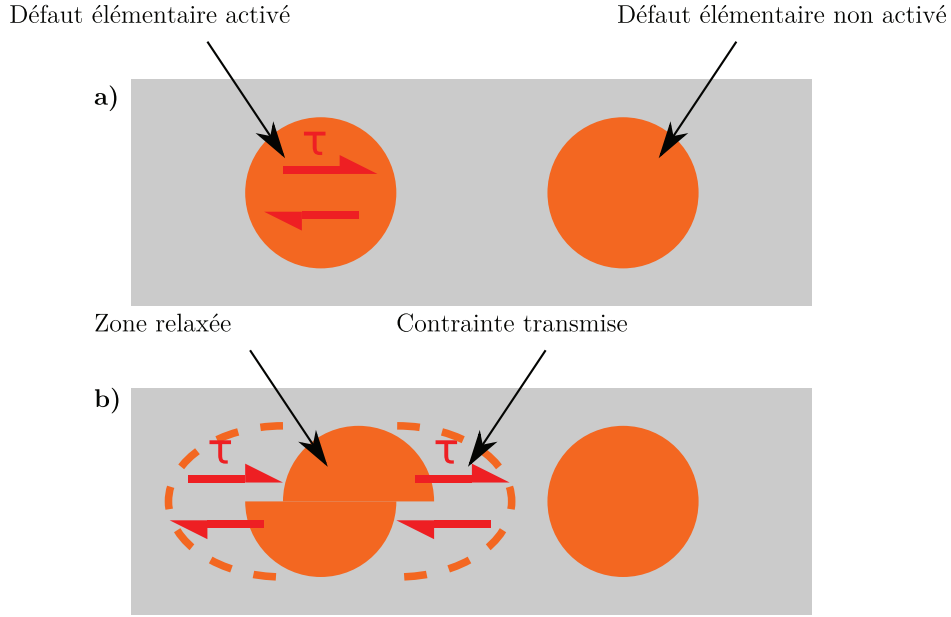


**Figure 1.16** – Evolution d'un icosaèdre en compression en dynamique moléculaire. L'axe de déformation de l'icosaèdre suit un angle à presque  $45^\circ$  (flèche noire) par rapport à la sollicitation (flèches blanches). Les petits sphères représentent les atomes de cuivre et les grandes les atomes de zirconium [Cao et al., 2009].

A l'échelle supérieure, un effort exercé sur un échantillon comme sur le schéma 1.17.a) va entraîner une localisation de contrainte autour d'une STZ. Si le défaut se cisaille, la contrainte est relaxée, mais du fait de la continuité de la matière, elle est transmise aux atomes environnants comme sur le schéma 1.17.b). De fait, les atomes voisins sont à leur tour soumis à une contrainte de cisaillement, qui se transmet ainsi suivant une direction préférentielle. Cette dernière amènera probablement la contrainte de cisaillement à rencontrer d'autres défauts [Argon, 1979]. Ce modèle conduit ainsi à cisailer le matériau de part en part et permettrait d'expliquer la formation des bandes de cisaillement.

#### 1.4.2.3 Nucléation et propagation des bandes de cisaillement

D'après de nombreuses observations, les bandes de cisaillement ne conduisent pas toujours à une rupture catastrophique du matériau. Il arrive que des bandes se forment et qu'il n'y ait pas de rupture de l'éprouvette. C'est le cas des verres présentant un léger domaine plastique similaire à celui observé sur les courbes de la figure 1.14 C1 et C2. Il

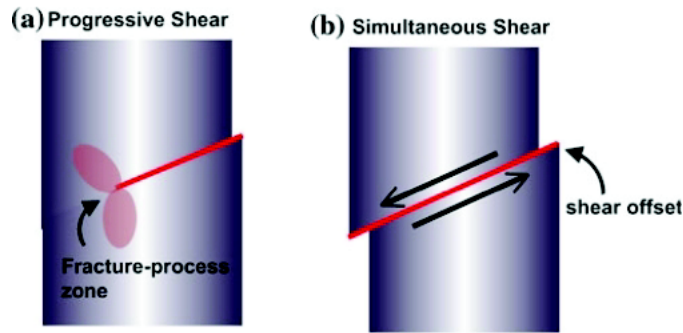


**Figure 1.17** – Schéma représentant la déformation d'un défaut élémentaire. (a) Sous l'effort appliqué sur l'échantillon, un défaut élémentaire est préférentiellement activé. (b) Afin de s'accommoder à la contrainte, le défaut est cisailé. Ceci provoque la relaxation de la zone initialement affectée. Mais du fait de sa continuité, le matériau transfère le champ de contrainte dans le voisinage du défaut initial. Il apparaît une direction préférentielle de contrainte et de déformation qui peut atteindre alors un autre défaut.

est alors possible de quantifier certaines grandeurs propres aux SB. Les études portant sur la formation des bandes de cisaillement et leurs propagations se sont principalement concentrées sur la mesure de la marche de cisaillement formée (*shear offset*), comme sur le schéma 1.18 [Ye et al., 2009a, Wu et al., 2009].

A partir des dimensions mesurées sur le shear offset, deux orientations peuvent être considérées pour expliquer la formation des bandes de cisaillement. La première suppose l'existence d'une dimension critique d'un défaut au delà duquel la propagation de la bande de cisaillement conduit à une instabilité puis à la rupture. Il s'agit d'un critère portant sur la nucléation. Dès lors, avec une telle hypothèse, on peut imaginer une dimension d'échantillon inférieure à la taille du défaut qui conduirait à un mécanisme de déformation homogène [Yang et al., 2010] et à l'existence d'un effet d'échelle intrinsèque. La seconde approche, plus répandue selon Yang et al, considère le mécanisme de propagation de la bande de cisaillement comme étant simultané [Wright et al., 2009].

Sur la figure 1.18 sont représentés les deux modes de propagation envisagés. La propagation progressive part d'un point et se propage vers la surface extérieure de l'échantillon avec l'avancement d'une zone de cisaillement, analogue au mécanisme de fissuration. Le second correspond à un glissement d'ensemble d'une partie de l'échantillon sur l'autre de part et d'autre de la bande de cisaillement.



**Figure 1.18** – Schéma illustrant les mécanismes de propagation simultanée ou progressif d'une bande de cisaillement [Yang and Liu, 2011].

### Modèle du cisaillement progressif

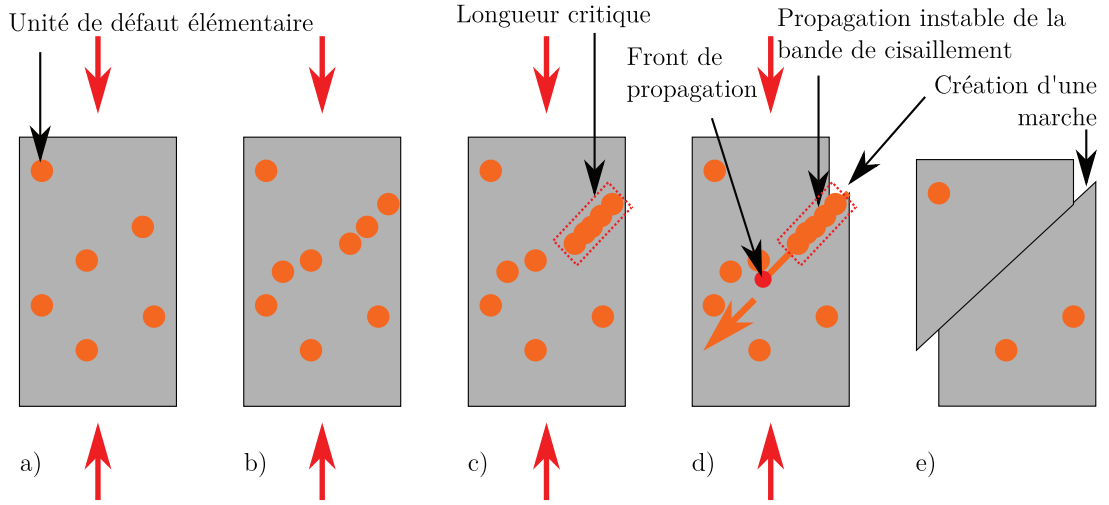
Ce concept repose sur une analogie avec le modèle de propagation de fissure que l'on observe classiquement sur les matériaux cristallins. Sous une contrainte de compression comme sur la figure 1.20, des unités d'écoulement sont activées. Elles s'accumulent dans le matériau. A partir d'une certaine contrainte, on imagine une zone dans laquelle les groupes d'atomes sont cisailés sous l'effet de la contrainte lorsque celle-ci dépasse la résilience du matériau, ou autrement dit l'énergie de cohésion des atomes. La concentration de contrainte résultante au bord de cette zone provoque un cisaillement des autres unités d'écoulement et elle se déplace alors jusqu'à la surface de l'échantillon et le mécanisme s'arrête. On parle de front de bande de cisaillement [Wright et al., 2009, Demetriou et al., 2008, Yang and Liu, 2011].

### Modèle du cisaillement simultané

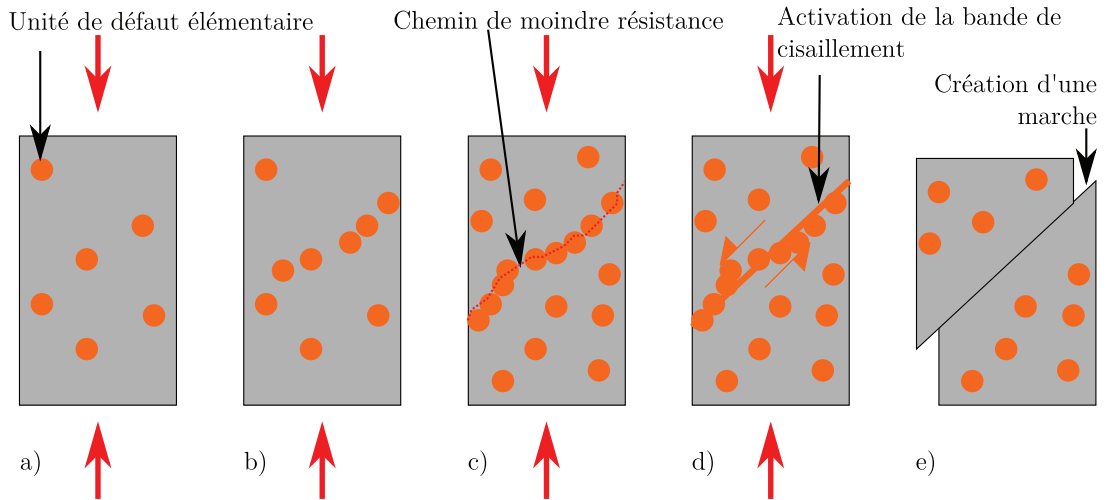
Ici, on considère un mouvement d'ensemble relatif des atomes au dessus de la bande de cisaillement sur les atomes au dessous dans un mécanisme de glissement global. Sur la figure 1.20, des défauts sont d'abord activés. Le nombre des défauts activés augmente avec la contrainte exercée. Comme on l'a vu dans le modèle d'Argon, ces défauts sont orientés suivant la direction de contrainte maximale. Statistiquement, un grand nombre de défauts activés vont se retrouver alignés selon un chemin de moindre résistance. Une fois la résilience du matériau atteinte, Les liaisons vont rompre simultanément et provoquer l'apparition d'une marche [Ye et al., 2009a, Song et al., 2008].

### Observations complémentaires sur le mécanisme de propagation

Lorsque l'on aborde la problématique de la propagation d'un front de bande de cisaillement ou du déplacement d'un ensemble d'atomes par rapport à un autre, il est légitime de se poser des questions sur la célérité d'un tel phénomène. Sur l'étude à haute résolution d'une courbe de compression, on constate en général un adoucissement très bref de la



**Figure 1.19** — Schéma d'un modèle représentant la formation d'une bande de cisaillement et une propagation de type progressive. Initialement, (a) des unités d'écoulement sont sollicitées en cisaillement dans le matériau. (b) Sous l'augmentation de la contrainte, ce nombre d'unité augmente. La contrainte va alors augmenter dans chacune de ces unités, (c) conduisant à la formation d'une longueur critique de défauts au dessus de laquelle se forme une bande de cisaillement instable, (d) dont le front de propagation se déplace pour créer une marche en bordure d'échantillon (e).



**Figure 1.20** — Schéma d'un modèle représentant la formation d'une bande de cisaillement. Initialement, (a) des unités d'écoulement sont sollicitées en cisaillement dans le matériau. (b) Sous l'augmentation de la contrainte, ce nombre d'unité augmente. La contrainte va alors augmenter dans chacune de ces unités, (c) conduisant à la formation d'un chemin de moindre résistance ou de contrainte maximale suivant les directions de contraintes préférentielles. (d) Lorsque la contrainte dans cette bande dépasse la limite élastique du matériau, une bande de cisaillement s'active (e).

charge qui pourrait correspondre au premier instant d'un mécanisme progressif, puis d'une chute brutale de la charge qui conviendrait à un mécanisme de cisaillement simultané. La précision des outils tels que les jauges de déplacement [Wright et al., 2009] ou les caméras

ultrarapides [Chen et al., 2009] ont montré que la vitesse des bandes était supérieure à leur résolution et que si l'un ou l'autre ou les deux mécanismes existaient, leurs signaux seraient superposés. A l'aide d'une technique d'émission acoustique, Vinogradov a réussi à déterminer la vitesse d'une bande de propagation [Vinogradov, 2010]. Il estime que la vitesse varie entre 10 et 100 m/s. Il suggère l'existence d'un mécanisme progressif extrêmement rapide en plusieurs étapes. Il interprète ainsi le signal reçu comme étant l'activation d'un ensemble de STZ qui amorce une rupture, suivi d'une étape de propagation ultra-rapide.

Une étude de Dalla Torre a montré un signal acoustique identique. En revanche, il conclut à un mécanisme de cisaillement complexe conduisant à la formation non pas d'une mais de plusieurs bandes de cisaillement autour d'une bande principale sur laquelle va se produire le glissement du à la fusion du matériau. Il interprète cela comme un mécanisme collaboratif de plusieurs SB simultanées [Dalla Torre et al., 2010]. Par ailleurs, une étude de Georgarakis semble abonder en ce sens en montrant que les serrations de la contrainte d'essai de compression sont liées à plusieurs bandes de cisaillement et non pas une seule [Georgarakis et al., 2008].

L'extrême rapidité de la propagation des bandes de cisaillement ne permet pas de conclure quant au processus de propagation. Le mécanisme global de propagation de la bande pourrait être un mélange des deux modèles de propagation. Sous l'effet de la contrainte, on atteindrait la limite élastique d'une zone, qui provoquerait alors une répartition des efforts sur les autres liaisons conduisant au cisaillement de tout un plan d'atomes. Du fait de la grande limite élastique, une grande quantité d'énergie est répartie dans l'échantillon. Cette énergie se dissipe brutalement dans le plan fragilisé. Cette dissipation conduirait à la fusion locale du matériau qui entraînerait le glissement d'une partie de l'échantillon sur l'autre.

## 1.5 Effets d'échelles sur les propriétés mécaniques des verres métalliques

Différentes approches justifient l'intérêt porté aux effets d'échelles dans les verres métalliques. Premièrement, comme on l'a vu au paragraphe 1.2.3, en considérant la loi de Hall-Petch, on peut considérer les verres métalliques comme étant un alliage avec une infinité de grains, chaque atome étant un grain. Dès lors, la limite élastique serait égale à la valeur théorique. Ces propriétés mécaniques exceptionnelles aux petites échelles constituent un axe de développement industriel dans les micros et nanotechnologies. Ensuite, la quasi absence de plasticité dans les BMG conduit à s'interroger sur l'origine microscopique des mécanismes de déformation. Leur compréhension aux petites échelles offrirait des pistes de réflexion pour améliorer les propriétés des BMG.



La première sous section va détailler les observations qui tendraient à détecter ou non des effets d'échelles en fonction du type d'essai. Les essais les plus courants sont la compression de micropiliers et la nano indentation. Quelques essais de traction offrent des observations intéressantes. Enfin les essais de flexion sont un des types d'essais les moins exploités. La seconde sous section va tenter d'extraire de ces essais si les grandeurs mécaniques classiques sont sensibles ou non aux changements d'échelles.

### 1.5.1 Observations expérimentales

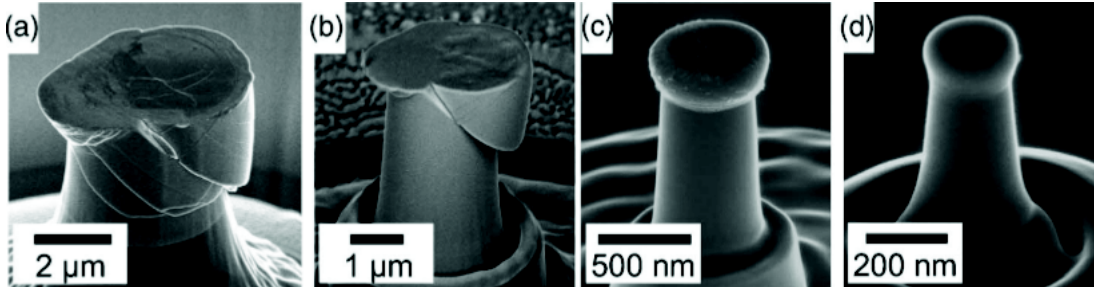
#### 1.5.1.1 Compression de micropiliers

Les essais sur micropiliers en verre métallique ont fait l'objet du plus grand nombre d'études, soulevant des interrogations sur les mécanismes de déformation.

Les micropiliers sont usinés à l'aide de FIB (*Focused Ion Beam*). Son fonctionnement est analogue à celui d'un MEB. Le faisceau d'électrons non destructif est doublé d'un faisceau d'ions focalisés, généralement du gallium, qui permet de vaporiser la matière où l'on n'en veut pas. Le FIB autorise l'usinage de pièces complexes à très petite échelle. Des cylindres sont alors dégagés sur les surfaces de matériaux massifs ou sur des films minces, avec des tailles pouvant aller d'une dizaine de nanomètres à plusieurs microns. Le micropilier est ensuite sollicité à l'aide d'un nano indenteur muni d'un indent plat suffisamment grand pour écraser l'échantillon en entier et obtenir les courbes forces déplacement. A noter que les nano indenteurs ont la capacité d'être pilotés en force ou en déplacement et que leurs rigidités sont considérées comme étant bien supérieures à celles des matériaux testés.

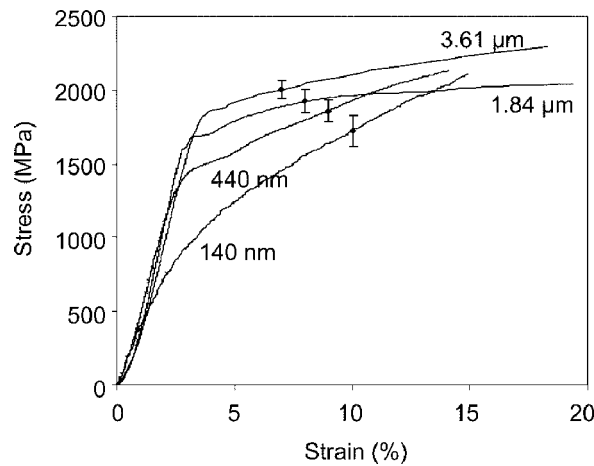
L'équipe de Volkert a été une des premières à montrer l'existence probable d'un effet d'échelle sur le mode d'écoulement et la variation de la limite élastique. Ils ont obtenu les images de la figure 1.21 à partir d'un verre métallique  $\text{Pd}_{77}\text{Si}_{23}$  sur des micropiliers de  $3.61\ \mu\text{m}$ ,  $1.84\ \mu\text{m}$ ,  $440\ \text{nm}$  et  $140\ \text{nm}$ . Les images (a) et (b) montrent une déformation par bandes de cisaillement. En revanche aucun signe de localisation de la déformation n'est visible sur les images (c) et (d). On passe donc d'un mode de déformation hétérogène à un mode de déformation homogène quand on diminue la taille des éprouvettes [Volkert et al., 2008]. L'une des hypothèses avancées pour expliquer ce changement apparent de mécanisme de déformation est que la taille des défauts ou le volume de l'échantillon sollicité n'est pas suffisant pour provoquer l'apparition de bande de cisaillement.

La figure 1.22 montre les courbes contrainte-déformation obtenues dans le cas des micropiliers précédents. Le léger écart entre les niveaux de contrainte pour les deux plus gros piliers peut être dû à une erreur de mesure comme le montre la barre d'erreur. Par ailleurs, les évolutions de la contrainte sont similaires entre elles au moins pour les trois piliers au dessus de  $400\ \text{nm}$ . Au contraire, le changement de mécanisme de déformation entre  $1\ \mu\text{m}$  et  $500\ \text{nm}$  s'accompagne d'une baisse apparente de la limite élastique ainsi que



**Figure 1.21** – Images MEB de micropiliers de diamètres (a)  $3.61\ \mu\text{m}$ , (b)  $1.84\ \mu\text{m}$ , (c)  $440\ \text{nm}$ , and (d)  $140\ \text{nm}$  déformés avec un nanoindenteur. Le mécanisme de déformation passe d'une déformation hétérogène avec bandes de cisaillement à un mécanisme homogène [Volkert et al., 2008].

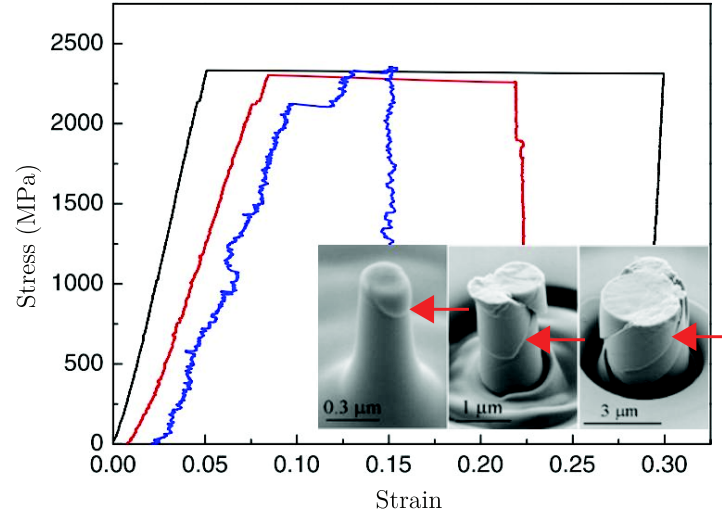
d'un mécanisme qui augmente la contrainte dans le matériau avec la diminution de la taille de l'échantillon. Concernant cette augmentation de la contrainte, il est envisageable qu'il provienne de la variation de section des micropiliers, qui présentent une forme légèrement conique, nettement plus prononcée pour les plus petits échantillons. Dès lors, si l'on se concentre sur l'évolution de la limite élastique, elle peut sembler surprenante si l'on se réfère aux matériaux cristallins, qui voient leur limite élastique augmenter avec l'accroissement du nombre de joints de grains qui bloquent les dislocations. A tout le moins, si les verres obtenus sont parfaitement amorphes, une limite élastique constante avec la taille était attendue du fait de l'homogénéité du matériau.



**Figure 1.22** – Courbes contrainte-déformation de micropiliers de diamètre (a)  $3.61\ \mu\text{m}$ , (b)  $1.84\ \mu\text{m}$ , (c)  $440\ \text{nm}$  [Volkert et al., 2008].

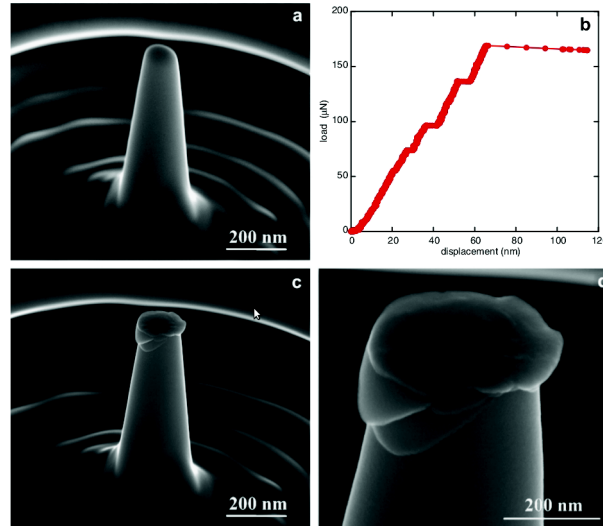
De leur côté, Dubach et al ne détectent pas de transition entre une déformation hétérogène et une déformation homogène. La figure 1.23 montre même pour le plus petit pillier en Vitreloy 1 ( $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ ) de  $300\text{nm}$  une bande de cisaillement [Dubach et al., 2009]. Par ailleurs, si chacun des piliers présente au moins une bande de

cisaillement, leur nombre tend à diminuer avec la taille des éprouvettes.



**Figure 1.23** – Courbes contrainte-déformation pour des micropiliers  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  diamètre 0.3, 1 et 3  $\mu m$  à vitesse de chargement constant de 0.05, 0.005, et 0.001  $mN.s^{-1}$ , soit entre  $2.10^{-4}$  et  $5.10^{-4} s^{-1}$ . On constate que quelque soit la taille, il y a des bandes de cisaillement [Dubach et al., 2009].

Parallèlement, les travaux de Schuster et al semblent confirmer l'absence de déformation homogène et ce même pour des micropiliers de 250 nm sur des BMG  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ . Des bandes de cisaillement sont effectivement observables sur l'image 1.24.d correspondant au sommet du micropilier [Schuster et al., 2008].



**Figure 1.24** – (a) Micropilier de  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  avant déformation et (b) courbe charge-déplacement montrant des serrations. (c) et (d) montrent respectivement l'éprouvette après déformation et un zoom sur la localisation par bande au sommet [Schuster et al., 2008].

Les observations des essais sur micropiliers montrent donc qu'il pourrait exister une

taille d'éprouvette pour laquelle le mode de déformation deviendrait homogène. Elle se situerait entre 440 nm et 1  $\mu\text{m}$  pour un verre Pd Si, serait inférieure à 300 nm pour un Vitreloy 1 et inférieure à 250 nm pour un verre base  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ . Si elle existe, celle-ci dépendrait donc fortement de la nature des éléments constitutifs du verre métallique et donc probablement de la taille des atomes eux même ou de leur structure, ou encore de leur organisation.

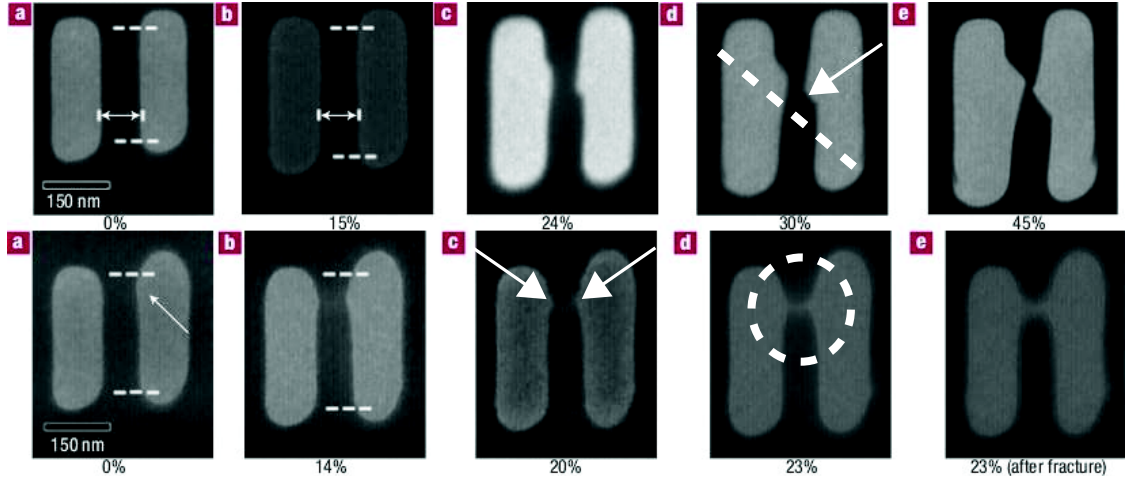
Si les essais mécaniques sur micropiliers semblent faciles à réaliser, ils présentent néanmoins des difficultés d'interprétation notamment à cause des chargements. Par exemple, si les faces des éprouvettes et des mors ne sont pas parfaitement parallèles, on obtient des champs de contraintes complexes pouvant introduire du cisaillement ou du flambement. Inversement, les essais de traction permettent de conduire à un auto alignement des efforts et donc des champs de contraintes et de déformations mais sont par contre plus laborieux à mettre en place expérimentalement.

### 1.5.1.2 Essais de traction

Simultanément aux études menées par Volkert en compression, un comportement ductile a été observé sur des verres métalliques  $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14.6}\text{Ti}_5$  en traction. Des éprouvettes de traction, avec une section de 100 nm x 100 nm et une longueur de 250 nm ont été usinées par FIB. Les images de la figure 1.25 soulignent la présence de deux types de déformation. La première ligne correspond à une rupture suivant une bande de cisaillement qui ne conduit pas à une rupture brutale, habituellement observée à l'échelle macroscopique. La seconde ligne montre un début de déformation homogène puis l'apparition du phénomène de striction observé sur les matériaux cristallins ductiles. La déformation totale (élastique et plastique) est évaluée respectivement à 45% et 23%, même si l'on peut émettre des réserves sur la définition de déformation max dans le premier cas. On peut toutefois estimer que la déformation totale dépasse les 20%, comparativement au 1 ou 2% de déformation élastique dans les BMG à l'échelle microscopique. Dans les deux cas, la rupture est ductile comme dans le cas des essais avec micropiliers [Guo et al., 2007].

Les observations d'une telle étude peuvent être résumées ainsi :

- A partir de deux échantillons en apparence identiques, du moins par le procédé d'élaboration, deux modes de rupture sont identifiables, l'un avec une striction, l'autre avec une déformation par bande.
- Dans les deux cas, la plasticité est importante et ne conduit pas à une rupture brutale.
- La déformation est considérablement augmentée si l'on compare à l'essai de traction vu précédemment sur la figure 1.14 [Zhang et al., 2004].
- La transition entre les modes de déformation semble se situer autour de l'ordre de



**Figure 1.25** – Comparaison des mécanismes de déformation par bande de cisaillement indiquée sur la première ligne par des pointillés blancs et la flèche et par striction sur la deuxième ligne par les deux flèches. Le cercle en pointillés blancs montre la zone de rupture [Guo et al., 2007].

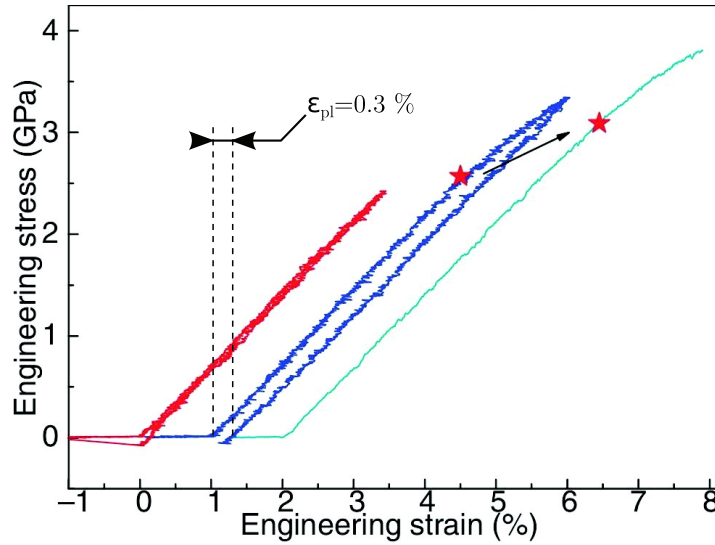
grandeur de 100 nm pour le verre  $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14.6}\text{Ti}_5$ .

Un tel comportement est expliqué par Guo comme étant la conséquence d'une différence d'élaboration sur la surface des éprouvettes. Les défauts introduits en surface pourraient conduire à une localisation qui se traduirait soit par une bande de cisaillement soit par une striction. A noter que Guo mentionne également la réalisation d'essais de micro compression qui présenteraient les deux mécanismes, une déformation homogène dans un premier temps suivi d'un glissement stable par bande de cisaillement.

On peut conclure ici que le mécanisme de déformation peut être dicté non pas par des considérations de tailles d'échantillons (ou de volume sollicité), puisque ici les dimensions en jeux sont identiques, mais plutôt par d'autres paramètres comme l'état de surface (effet de rugosité) ou la structure du verre en surface (modifications dues à l'usinage FIB), reportant l'effet d'échelle à une dimension bien inférieure à celle des tailles d'échantillons. On ne peut pas non plus exclure l'existence statistique de défauts dans l'une ou l'autre des éprouvettes.

Des essais de traction récents ont été réalisés par Tian et al sur des éprouvettes usinées au FIB dans des rubans de verre métallique  $\text{Zr}_{51}\text{Cu}_{49}$  [Tian et al., 2012]. Un essai de traction cyclique montre sur la figure 1.26 un premier cycle de charge/décharge parfaitement élastique. La seconde courbe montre une première partie identique à la précédente jusqu'à la première étoile marquant le début d'une rupture de pente. La seconde décharge est parfaitement élastique. On peut alors assimiler le point représenté par l'étoile à la limite élastique. Lors d'une troisième charge, le domaine élastique est plus grand et la limite élastique se situe maintenant à un niveau proche la contrainte maximale atteinte lors de la seconde charge. La courbe s'incurve ensuite. Ces observations suggèrent donc l'existence

d'un mécanisme similaire à l'écrouissage observé dans certains matériaux cristallins.



**Figure 1.26** – Courbes contrainte-déformation d'un essai de traction cyclique sur une éprouvette de section carrée de 200 nm de côté (les courbes sont décalées pour plus de lisibilité). Les étoiles indiquent la position des limites élastiques relatives à chaque charge [Tian et al., 2012]. La déformation plastique résiduelle entre la seconde et la troisième charge de 0.3% est indiqué par les droites en pointillés.

Une explication repose sur la sollicitation des zones de cisaillement (STZ) et suppose l'existence de populations de STZ qui se différencient par le niveau de contrainte nécessaire qui va permettre de les activer. Autrement dit, les STZ pourraient être classées selon une échelle d'énergie d'activation allant des STZ de faible énergie d'activation (ou faciles à activer) jusqu'aux STZ de forte énergie d'activation (ou difficiles à activer). Pour simplifier, on considère 3 niveaux d'énergies d'activation distincts, facile, moyen et difficile. On supposera également qu'une STZ cisailée (et donc relaxée) sera plus stable et aura donc une énergie d'activation supérieure à toutes les autres. Elle ne pourra alors plus être cisailée sans rupture de l'éprouvette.

- Dans le domaine élastique, les STZ sont progressivement activées en commençant par les plus faciles. Si l'on relâche la contrainte imposée, elles reviennent dans leur état initial, le niveau de contrainte n'étant pas suffisant pour atteindre un nouveau point d'équilibre pour la position des atomes. La décharge est alors parfaitement élastique, les atomes retrouvant tous leur position initiale.
- Si l'on dépasse la limite élastique, les STZ les plus faciles à activer reçoivent une quantité d'énergie suffisante pour atteindre un nouvel état d'équilibre avec le cisaillement des STZ. Les positions des atomes les constituants sont alors modifiées. Une déformation plastique est donc induite comme le montre l'aspect irréversible de la seconde décharge de la figure 1.26 avec une déformation plastique résiduelle

- de 0.3%. On notera que la décharge reste parfaitement élastique, ce qui traduit l'état d'équilibre de la nouvelle configuration atomique atteinte. Les STZ des niveaux moyen et difficile n'ont pas été activées.
- Si la charge reprend, les STZ précédemment activées sont stables. La quantité d'énergie à fournir pour activer les STZ d'énergies d'activation moyenne est plus importante et la contrainte nécessaire pour cisailier les STZ de niveau moyen doit augmenter. La nouvelle limite élastique est alors plus importante (indiquée par l'étoile sur la troisième charge). Une fois atteinte, les STZ de niveau moyen se cisailent à leur tour, et entraînent une augmentation de la déformation plastique. En parallèle, la contrainte va augmenter également jusqu'à ce que toutes les STZ moyennes et difficiles aient été cisailées.
  - Le matériau est donc déformé plastiquement de manière homogène (comme le montre l'absence de bande de cisaillement à la surface de l'échantillon), et voit sa limite élastique augmenter. Ceci peut être comparé avec le mécanisme d'écrouissage avec les dislocations dans les matériaux cristallins.
  - Dans ces essais, la rupture intervient près de la contrainte élastique théorique et bien au-dessus de la contrainte à rupture observée pour des verres massifs de même composition. Il est envisageable que le nombre de STZ n'ait pas été suffisant pour entraîner la création d'une bande de cisaillement du fait de la taille de l'éprouvette. Il existerait alors un nombre minimal de STZ à activer, ou une longueur de STZ contiguës pour initier une bande de cisaillement.

Une des conséquences de ces essais est que la limite élastique des matériaux amorphes métalliques pourrait être améliorée par le recours à des cycles mécaniques et permettrait donc d'approcher les valeurs de contrainte élastique théorique des verres métalliques.

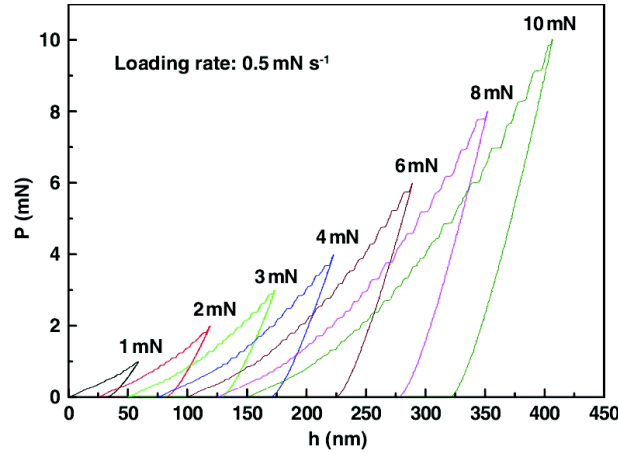
Les essais de traction constituent une option très séduisante dans l'étude de l'effet d'échelle sur les matériaux mais semblent beaucoup plus sensibles à d'autres paramètres matériaux comme les inhomogénéités de structures ou de surfaces bien souvent inévitables entre deux échantillons. C'est d'autant plus problématique que les essais sont expérimentalement compliqués et entraîneraient par conséquent une étude statistique longue. Par opposition, les essais de nano indentation présentent l'avantage d'être rapides à mettre en œuvre et d'offrir des résultats relativement reproductibles.

### 1.5.1.3 Nano indentation

La nanoindentation est une technique qui s'est considérablement développée en science des matériaux. Son utilisation massive est due à la simplicité de mise en place et à la rapidité pour l'obtention des résultats et ce quelque soit le matériau étudié ou sa forme. Le principe consiste à appliquer une force sur une surface plane à l'aide d'une pointe



dont la forme et la géométrie sont parfaitement connues. Les valeurs de dureté ou de module d'Young sont calculées à partir des courbes force-déplacement et de l'imagerie des empreintes laissées, notamment grâce aux modèles développés par Oliver et Pharr [Oliver and Pharr, 1992, 2004] ou Nix et Gao [Nix and Gao, 1998].

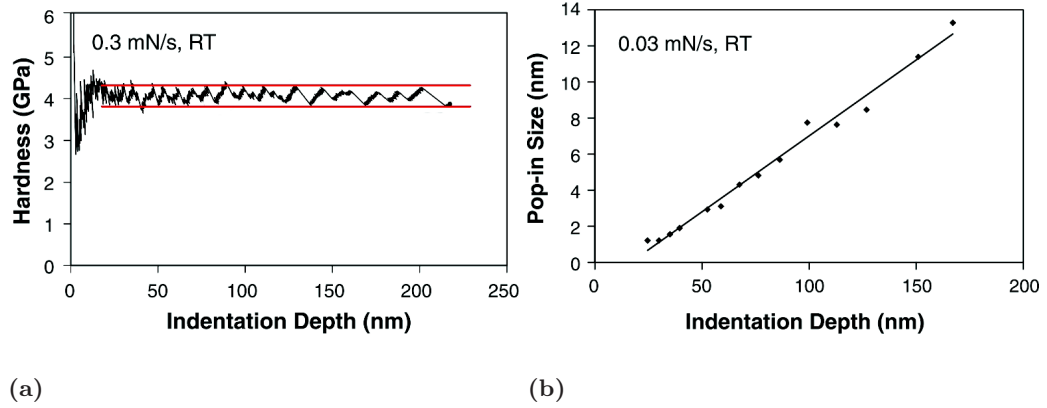


**Figure 1.27** – Courbes charge-déplacement de BMG  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  sous différentes charges appliquées avec une vitesse de mise en charge constante [Li et al., 2008].

La figure 1.27 est un bon exemple pour montrer l'intérêt de la nanoindentation, et certaines propriétés inhérentes utiles pour l'étude de l'effet d'échelle dans les verres. Les courbes charge-déplacement en fonction de la profondeur d'indentation pour un BMG  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  sont décalées sur la figure pour faciliter leur lecture [Li et al., 2008]. Ces essais ont été réalisés avec un indenteur Berkovich, pyramide à 3 faces avec un angle entre la hauteur et les faces de  $65,35^\circ$ . En pratique les courbes se superposent parfaitement et témoignent du caractère reproductible de ces essais. Par ailleurs, l'allure parabolique des courbes montre que les essais sont auto-similaires. Cela signifie que quelque soit l'enfoncement, les allures des champs de contraintes et des champs de déformations sont identiques. Il sera alors possible de comparer l'influence de la profondeur d'indentation sur le module d'Young et la dureté. A partir du modèle d'Oliver et Pharr, Li a pu déterminer l'évolution de la dureté en fonction de la profondeur de 0 à 300 nm. Cette étude peut être considérée comme portant sur l'effet d'échelle en cela que le volume sollicité de matière augmente avec la profondeur.

La figure 1.28(a) montre les variations de la dureté en dynamique (méthode CSM pour Continuous Measurement Stiffness), en fonction de la profondeur d'indentation sur un BMG  $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}$  [Yang and Nieh, 2007]. Dans les premiers nanomètres, on enregistre une dureté infinie, probablement dû aux singularités de l'indenteur lors de l'établissement du contact avec la surface. La dureté chute ensuite jusqu'à 3 GPa pour augmenter jusqu'à environ 4 GPa après une vingtaine de nanomètres. Ensuite, les variations de la dureté sous la forme de sauts de dureté sont le reflet de l'apparition des bandes de





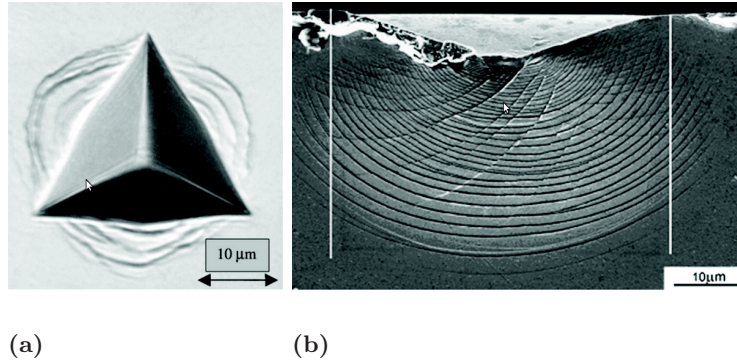
**Figure 1.28** – (a) Dureté d'un BMG  $Au_{49}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Cu_{26.9}Si_{16.3}$  en fonction de la profondeur de l'indentation à vitesse de charge constante. Les traits droits horizontaux représentent l'intervalle entre lequel oscille la dureté au cours de l'essai. La dureté est considérée constante à partir de 20 nm et permet de calculer une dureté moyenne. (b) Mesure de la taille des pop-in en fonction de la profondeur d'indentation de l'essais précédent [Yang and Nieh, 2007]

cisaillement et correspondent à l'apparition des pop-in sur les courbes force-déplacement. Les droites horizontales montrent que les variations de la dureté oscillent dans un intervalle très étroit. Yang en déduit que bien que la dureté varie avec l'enfoncement, la dureté réelle correspondrait à la moyenne de ces variations. Ainsi, la dureté peut être considérée comme constante au delà d'une profondeur d'indentation de 20 nm. Avant 20 nm, il est probable que les variations soient des artefacts résultants du défaut de pointe et des discontinuités entre la surface et la pointe au moment du contact.

L'observation en détail de la courbe 1.27 montre des décrochements du déplacement à force constante, communément appelés "pop-in". Les variations au delà de 20 nm sur la courbe 1.28(a) font écho à ces décrochements. L'évolution de ces pop-in avec l'enfoncement constitue un effet d'échelle quantifiable directement. La figure 1.28(b) montre l'évolution de la taille des pop-in en fonction de la profondeur. On constate qu'elle augmente avec la profondeur. Par extrapolation, il semblerait y avoir une profondeur limite en dessous de laquelle il n'y a pas de pop-in. Ces dernières correspondent à la formation de bandes de cisaillement qui apparaissent sous l'indenteur comme l'ont démontré Schuh et Nieh, ainsi que Greer et al [Schuh and Nieh, 2003, Greer et al., 2004]. On peut alors envisager qu'en dessous de la profondeur limite, aucune bande de cisaillement n'apparaît dans le volume sollicité.

Les bandes de cisaillement sont également observables directement, comme avec les essais de traction ou de compression. Les images 1.29(a) et 1.29(b) montrent respectivement des bandes de cisaillement autour d'une empreinte Berkovich pour un BMG  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  [Golovin et al., 2001] et le système de bandes de cisaillement sous un indenteur Vickers pour un verre  $Zr_{10}Al_5Ti_{17.9}Cu_{14.6}Ni$ , obtenu par la technique des inter-

faces collées [Xie and George, 2008].



**Figure 1.29** – (a) Empreinte d'une pointe Berkovich sur la surface d'un BMG  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  montrant les bandes de cisaillement [Golovin et al., 2001]. (b) Morphologie des bandes de cisaillement sous un indenteur dans un BMG  $Zr_{10}Al_5Ti_{17.9}Cu_{14.6}Ni$  (at.%) avec l'interface de collage selon la diagonale de la pointe Vickers [Xie and George, 2008].

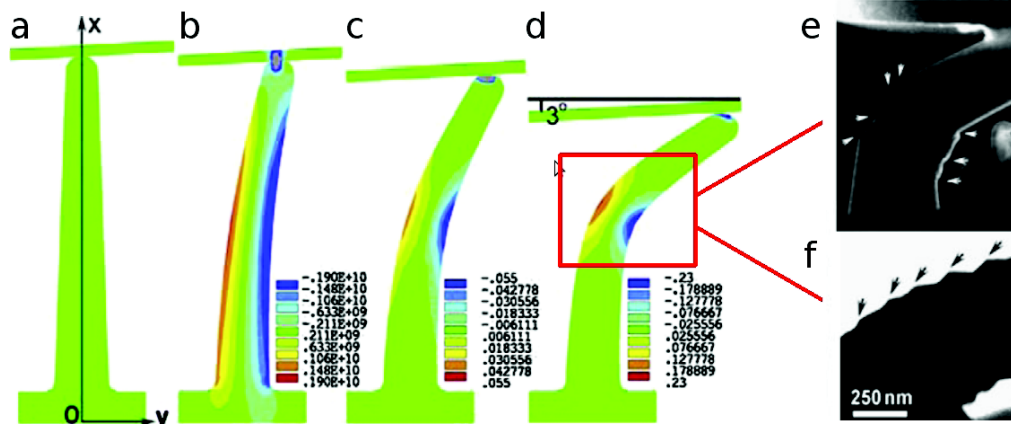
Pour l'étude des verres métalliques, la grande résolution spatiale et temporelle d'une technique telle que la nano indentation a permis de détecter les discontinuités dans les mécanismes de déformation sous la forme de sauts de forces ou de déplacement selon comment est piloté le nano indenteur [Burgess and Ferry, 2009, Golovin et al., 2001]. Mais l'origine physique des mécanismes reste là aussi obscure du fait de l'extrême complexité dans l'analyse des champs de contraintes et de déformations. Par exemple, la question de l'influence des gradients de contrainte pouvant intervenir sur la propagation des bandes reste une question ouverte.

#### 1.5.1.4 Essais de flexion

Les essais de flexion induisent, comme en nano indentation, des champs de déformation complexes. On observe en effet des contraintes de traction et de compression de part et d'autre de la fibre neutre avec des gradients de contraintes suivant l'épaisseur. Comparativement aux essais de nano indentation, très peu d'études ayant recours aux essais de flexion ont été réalisées sur des verres métalliques et encore moins sur l'étude de l'effet d'échelle sur les propriétés des verres métalliques.

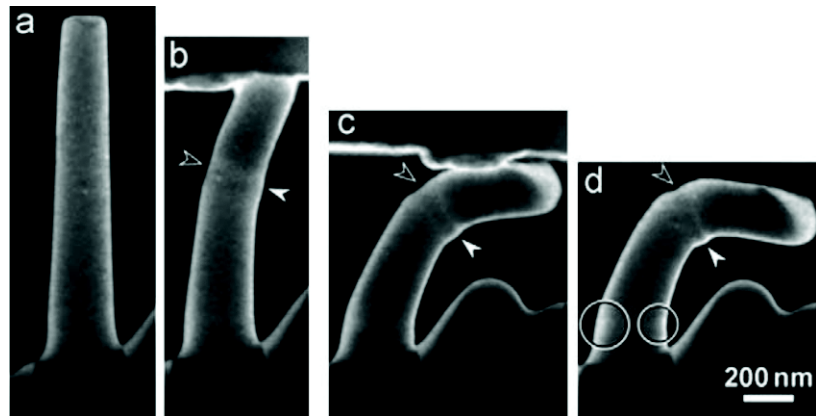
Chen et al réalisent des essais assimilables à de la flexion à l'aide d'un indenteur fortement tilté, sur des micropiliers usinés dans des rubans [Chen et al., 2010]. Ces essais sont comparables à des essais de flexion dans le sens où le champ de déformation s'apparente à ceux des essais de flexion classiques comme le montre les simulations visibles sur la figure 1.30. Elle montre le champ de contrainte (en couleur) et la déformée avant sollicitation (a), sous contrainte avant d'atteindre la limite élastique (b) et enfin après la localisation (c, d). Les images MET (e) et (f) montrent les résultats observés sur des micropiliers de 505

et 480 nm. Les bandes de cisaillement indiquées par des flèches se distinguent nettement sur l'image (f) dans la zone en traction.



**Figure 1.30** – (a,b,c,d) Modélisation d'un micropilier en flexion avec un nanoindenteur tilté à  $3^\circ$  montrant la localisation des contraintes de traction et de compression de part et d'autre de la fibre neutre. Images in situ au MET des bandes de cisaillement d'un micropiliers de 505 nm de diamètre (e) et d'un autre pilier de 480 nm de diamètre présentant également des bandes indiquées par des flèches (f)[Chen et al., 2010].

La figure 1.31 montre la déformation d'un micropilier de 185 nm de diamètre dans des conditions similaires. Les flèches montrent une localisation de la déformation dans une zone en traction/compression (flèche) et une autre zone de déformation (cercles) révélant ce qui ressemble à une déformation homogène. Cela met en évidence des différences de comportement en fonction du type de chargement sur un même échantillon selon des modes de sollicitations différents.



**Figure 1.31** – Images MET d'un micropilier de 185 nm de diamètre. On note l'apparition d'une bosse au milieu de l'échantillon dans la zone en compression et une partie concave du côté en traction. Dans les cercles, on constate l'apparition d'une zone déformée de manière homogène [Chen et al., 2010].

### 1.5.1.5 Conclusions

Au regard de la littérature, de nombreux exemples montrent des différences dans les mécanismes de déformation avec la diminution de la taille des éprouvettes d'une part, et avec des modes de chargement différents d'autre part. En diminuant la taille des éprouvettes, les déformations sont successivement localisées avec rupture fragile, puis localisées mais avec des comportements ductiles et enfin homogènes de type ductile. La vue d'ensemble laisse donc supposer qu'il peut y avoir différentes formes d'effets d'échelle. Une autre approche très largement abordée dans tout les types d'essais est l'étude des discontinuités observées sur les courbes force-déplacement. Elles prennent la forme de serrations (traction/compression) ou de pop-in (indentation) et toutes ont été reliées à l'apparition de bandes de cisaillement. La quantification objective de ces variations a permis de mettre en évidence des effets d'échelle probables, mais les mécanismes à l'origine de ces variations demeurent source d'interrogations. Enfin, la question qui subsiste est de savoir si les effets d'échelles proviennent du matériau en tant que tel ou de phénomènes extérieurs.

## 1.5.2 Propriétés mécaniques

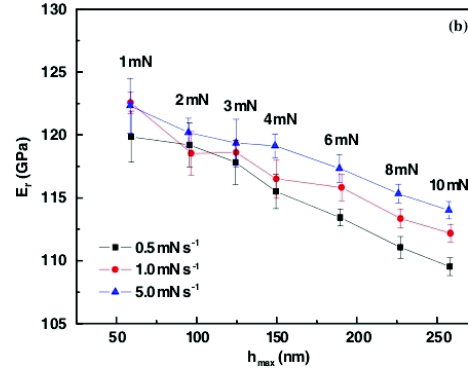
Des grandeurs ont été obtenues à partir des essais étudiés précédemment. Cette section tente de faire une synthèse de ces résultats et de déterminer l'état d'avancement des connaissances quant à l'existence ou non d'effet d'échelle sur les grandeurs intrinsèques de matériaux.

### 1.5.2.1 Module de Young

Il existe globalement peu d'études sur les effets d'échelle dans les verres métalliques et les rares données existantes montrent des divergences notables. Dans le cas de l'étude en nanoindentation sur des BMG  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ , le module de Young augmente de 10% quand on réduit la profondeur d'enfoncement de 250 nm à 50 nm (cf image 1.32). Ces valeurs correspondent à des calculs de module de Young réduit obtenue par l'approche d'Oliver et Pharr [Li et al., 2008].

Généralement, le module de Young traduit la cohésion qui existe entre les atomes, semblable au modèle des sphères reliées par un ressort. Il est donc peut probable que le module de Young varie si les atomes sont identiques, que la structure atomique est la même et ce quel que soit les volumes étudiés. Pour les essais de nano indentation de Li, on peut distinguer les causes extérieures au matériau et les raisons intrinsèques au matériau pour expliquer la variation de 10 %.

- En nano indentation, le matériau étudié est strictement le même quelque soit l'enfoncement. La variation peut être un effet d'échelle propre à la technique de nano indentation (*Indentation Size Effect*, ISE). Elle peut aussi provenir du modèle utilisé



**Figure 1.32** – Variation du module d'Young en fonction de la profondeur d'enfoncement et de la vitesse de chargement à partir d'essais de nano indentation sur des BMG  $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$  montrant l'augmentation du module à échelle réduite et aucune influence de la vitesse de mise en charge [Li et al., 2008].

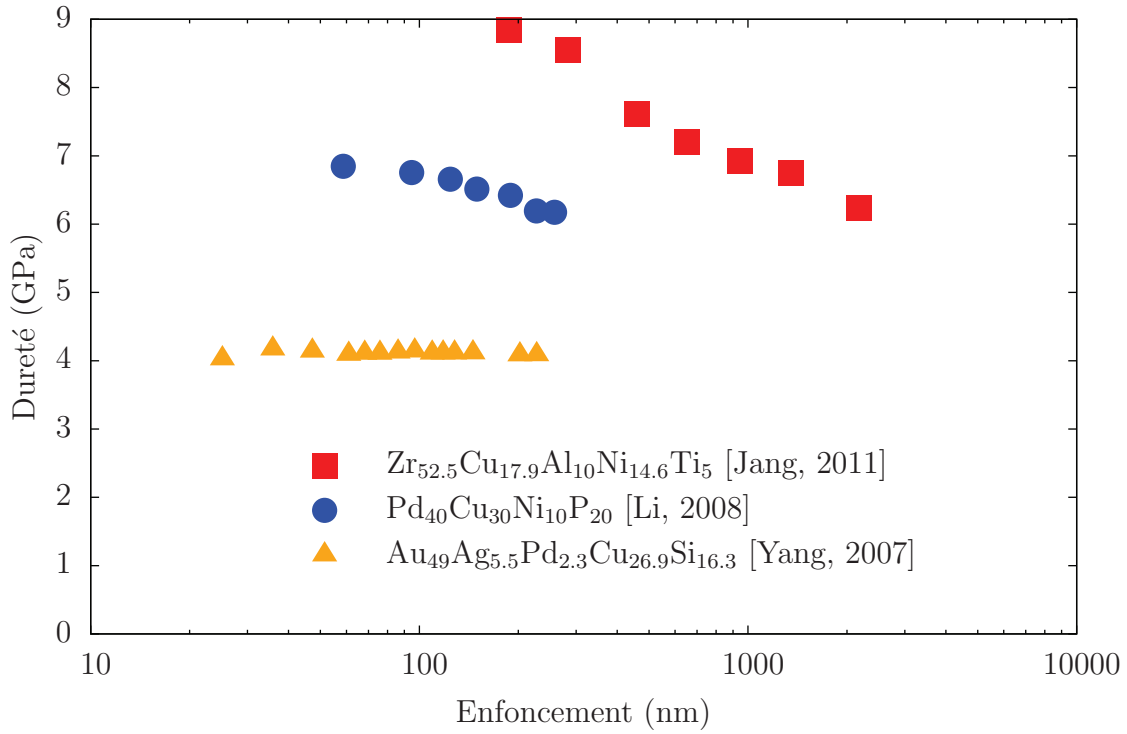
- pour le calcul du module de Young. Enfin, un défaut de pointe important est envisageable.
- Si l'on considère qu'il s'agit effectivement d'un effet d'échelle intrinsèque au matériau, et si l'on estime que  $E$  ne devrait pas varier beaucoup, la variation peut être due à une modification de composition en surface, la création d'un oxyde ou des modifications structurales.

L'étude de Dubach et al sur les micropiliers laisserait à penser que le module d'Young diminuerait avec la diminution de la taille comme on peut le voir sur la figure 1.23. On peut cependant émettre une réserve sur le plus petit échantillon du fait de sa forme conique [Dubach et al., 2009].

Les études menées par Li et Dubach sont différentes et montrent des variations opposées du module d'Young. S'il semble difficile à partir de ces études divergentes, il serait cependant surprenant que le module de Young varie dans de grandes proportions car il dépend directement des liaisons atomiques.

### 1.5.2.2 Dureté

Les duretés présentées sur la figure 1.33 ont toutes été mesurées à partir d'essais de nano indentation sur des BMG avec des pointes Berkovich. On distingue deux tendances. Dans le cas des bases Zr et Pd, piloté en vitesse de mise en charge constante respectivement de 0.3mN/s et 0.5mN/s, la dureté diminue quand la profondeur d'enfoncement augmente [Li et al., 2008, Jang et al., 2011]. Pour la base Au, la courbe de dureté est obtenue à vitesse de déformation constante de  $0.5 \text{ s}^{-1}$  et avec un suivi CSM (Continuous Stiffness Measurement). Comme on l'a vu au paragraphe 1.5.1.3 on ne prend pas en compte la mesure avant 20 nm du fait du défaut de pointe. Au delà de 20 nm, la dureté se stabilise autour de 4 GPa [Yang and Nieh, 2007].



**Figure 1.33** – Variation de la dureté en fonction de la profondeur d'indentation avec des pointes Berkovitch sur différentes bases de BMG :  $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14.6}\text{Ti}_5$  [Jang et al., 2011],  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  [Li et al., 2008],  $\text{Au}_{49}\text{Ag}_{5.5}\text{Pd}_{2.3}\text{Cu}_{26.9}\text{Si}_{16.3}$  [Yang and Nieh, 2007], pilotés respectivement en vitesse de mise en charge à 0.3 mN/s, 0.5 mN/s et en vitesse de déformation de 0.5 s<sup>-1</sup>.

Si les essais de nano indentation sont simples à mettre en œuvre, la diversité des modes de sollicitations et la complexité des champs de contraintes et de déformation ne facilitent pas l'analyse du comportement des matériaux, notamment aux petits enfoncements et sur les films minces. Sur les matériaux cristallins par exemple, les essais de nano indentations présentent un effet d'échelle de nanoindentation (ou Indentation Size Effect, ISE). Il résulte de l'observation de variations dans les propriétés d'un matériau homogène selon le volume de matière sollicité. Le changement de volume étudié conditionne les mécanismes de déformation par le type de défauts et leurs tailles. Il s'agirait donc plus d'un effet de structure du matériau.

De la même façon, Li et Jang interprètent l'évolution de la dureté sur des BMG comme étant la conséquence d'un effet d'échelle de l'indentation qui n'est par conséquent pas propre au matériau. En revanche, Yang et al montre pour un BMG base or, à vitesse de déformation constante, que la dureté est constante [Yang and Nieh, 2007]. Il n'y aurait donc pas d'effet d'échelle de l'indentation, ce qui est en contradiction avec les observations de Li et Jang [Li et al., 2008, Jang et al., 2011]. Dans leur conclusions respectives, Li et

Jang écartent un défaut du matériau, comme une rugosité trop importante ou comme une couche d'oxyde qui induirait des modifications structurales des premiers micromètres.

Une des raisons possibles pour expliquer cette divergence peut résider dans les protocoles de chargement. En effet, les essais de Jang et Li sont conduits avec une vitesse de mise en charge constante (en mN/s) tandis que ceux de Yang sont fait à vitesse de déformation constante ( $s^{-1}$ ). Il apparaît qu'à vitesse de déformation constante, les mécanismes de déformation ne varient pas avec la variation du volume sollicité.

La mesure de dureté par nano indentation présente donc des difficultés dans l'interprétation des résultats, dès lors que les sollicitations diffèrent et que les volumes étudiés ne sont plus les mêmes, et ce malgré le principe d'autosimilarité. Une piste de réflexion serait d'étudier l'influence des gradients de contraintes en fonction de l'enfoncement pouvant exister dans le matériau.

### 1.5.2.3 Limite élastique

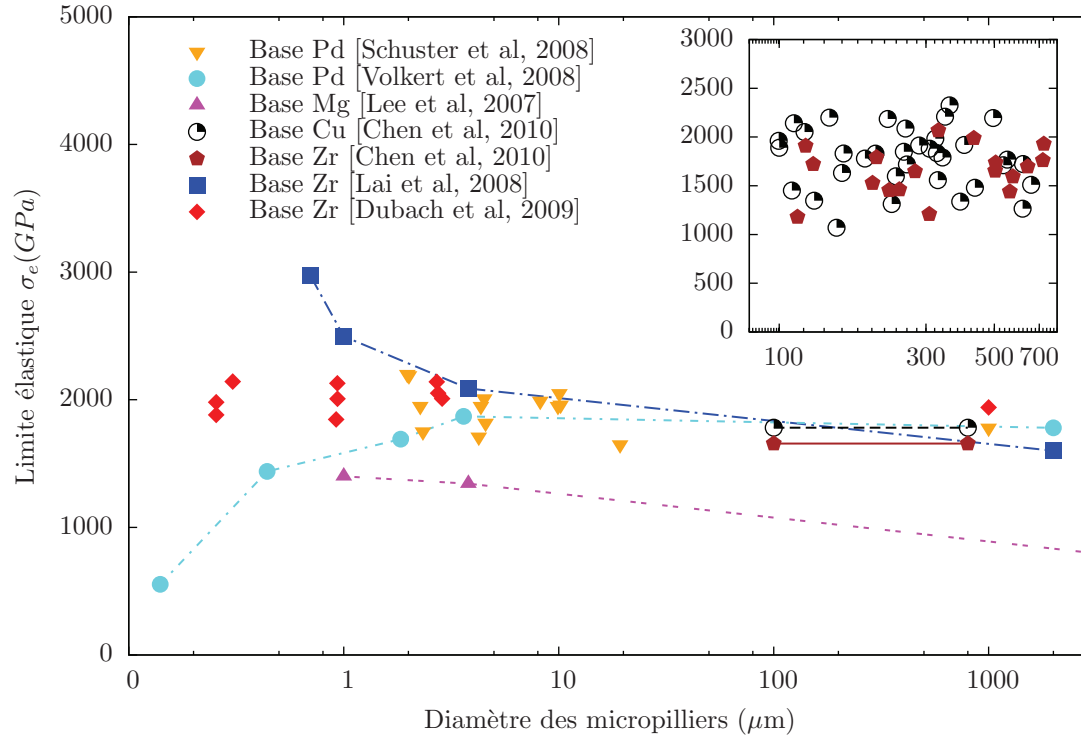
La limite élastique est une des propriétés les plus étudiées du point de vue des effets d'échelle, principalement à partir d'essais sur micropiliers, sous forme de BMG, de rubans ou de film mince de verre métallique (Thin Film Metallic Glass, TFMG). Les limites élastiques en fonction du diamètre des micropiliers sont compilées dans le graphe 1.34.

Trois tendances s'opposent. Tandis que Volkert observe une augmentation de la limite élastique vers les grandes échelles [Volkert et al., 2008], Lai constate une diminution [Lai et al., 2008] et une grande majorité d'études ne note pas de variations notables, du moins pas suffisantes pour compenser les incertitudes de mesures et la dispersion des résultats [Lee et al., 2007, Schuster et al., 2008, Dubach et al., 2009, Chen et al., 2010]. Ces dernières études ont l'avantage d'avoir bénéficié de l'amélioration des connaissances sur l'étude des micropiliers et d'avoir apporté des améliorations notables sur les essais réalisés et le traitement de leur données.

## 1.5.3 Discussion sur les verres métalliques, leurs modes de déformations et l'effet d'échelle

D'un point de vue factuel, il est globalement avéré que les verres métalliques se déforment selon trois modes. A grande échelle, des mécanismes de déformation hétérogène prévalent sous la forme de bandes de cisaillement et conduisent à une rupture en apparence fragile [Inoue, 2000]. A l'opposé, des modes de déformations homogènes pour de très petites échelles correspondent à des comportements de type ductile [Volkert et al., 2008, Chen et al., 2010]. Entre les deux, les déformations localisées (une seule bande) ou non (multiples bandes) s'apparentent à des comportements ductiles. Par la suite, on s'attache à distinguer les causes extrinsèques et les causes intrinsèques des différents mécanismes de





**Figure 1.34** – Valeurs des limites élastiques de verres métalliques : TFMG  $Pd_{77}Si_{23}$  [Volkert et al., 2008], BMG  $Zr_{63.8}Ni_{16.2}Cu_{15}Al_5$  [Lai et al., 2008], BMG  $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$  [Lee et al., 2007], BMG  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  [Schuster et al., 2008], BMG  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  [Dubach et al., 2009], rubans  $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_6Sn_2Si_1$  [Chen et al., 2010],  $Zr_{50}Cu_{37}Al_{10}Pd_3$ ,  $Mg_{58}Cu_{31}Nd_5Y_6$ ,  $(Fe_{44.3}Cr_5Co_5Mo_{12.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$  [Ye et al., 2009b]. L'insert montre la dispersion obtenue par Chen pour les rubans base Zr et Cu.

déformation.

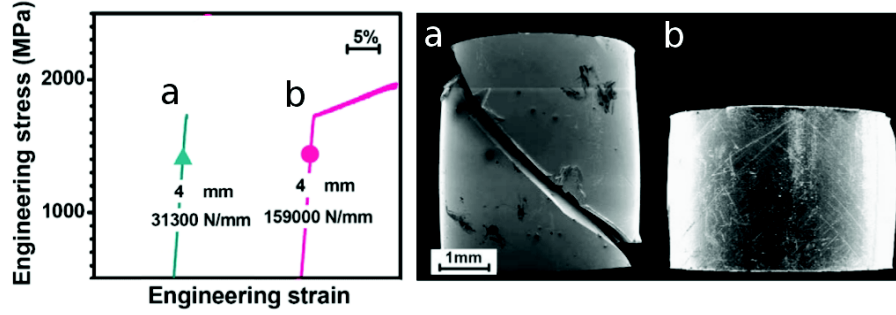
### 1.5.3.1 Effets d'échelles extrinsèques

Parmi les causes extrinsèques, on peut lister tous les défauts expérimentaux qui conduisent bien souvent à des fausses pistes pour expliciter les mécanismes de déformation. Ainsi, les études sur les micropiliers ont été améliorées grâce aux techniques expérimentales comme l'usinage FIB selon la méthode de Lathe [Schuster et al., 2008], permettant d'obtenir des cylindres parfaitement droits. Le recours aux simulations numériques a permis de montrer l'influence de la géométrie des micropiliers sur les réponses mécaniques. Elles apportent une solution pour corriger les calculs pour exploiter les essais sur micropiliers, même pour des dimensions inférieures au micron, pour lesquelles l'utilisation de la méthode de Lathe n'est plus applicable [Ye et al., 2009b, Yang et al., 2009]. Parmi ces incertitudes expérimentales, on peut évoquer l'existence du défaut de pointe pour les essais de nano indentation [Yang and Nieh, 2007] où l'on voit qu'à faible profondeur, les calculs selon la



méthode d'Oliver et Pharr sont faussés par un volume déplacé plus faible dans la réalité, conduisant à une surestimation de la dureté [Charleux, 2006].

En ce qui concerne les mécanismes de déformation, plusieurs modèles soulignent l'influence de paramètres extrinsèques. Une étude de Han et al a ainsi porté sur l'influence de la rigidité des machines de compression sur les comportements mécaniques, en partant de l'hypothèse que les bandes suivent un mode de propagation progressive.



**Figure 1.35** – Courbes contrainte-déformation et images MEB d'échantillons déformés de BMG  $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$  de 4mm de diamètre, testés avec des machines avec des rigidités de (a) 31 300  $N.m^{-1}$  conduisant à une rupture fragile avec une seule bande de cisaillement et (b) 159 000  $N.m^{-1}$  montrant une déformation résultante d'une multitude de bandes de cisaillement [Han et al., 2009]. Se reporter à l'article pour une meilleure lisibilité des images MEB.

La figure 1.35 montre ainsi les courbes de déformation d'échantillons cylindriques de 4mm de diamètre de BMG  $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ . Avec une machine présentant une rigidité de 31 300  $N.m^{-1}$ , l'éprouvette a un comportement fragile (pas de domaine plastique) avec une seule bande de cisaillement visible. Avec une rigidité de 159 000  $N.m^{-1}$ , soit 5 fois la rigidité précédente, on observe un large domaine plastique sur la courbe contrainte déformation et une déformation macroscopiquement homogène de l'éprouvette. En regardant avec attention, on constate sur l'éprouvette l'existence d'un grand nombre de bandes de cisaillement avec des angles à  $\pm 45^\circ$  par rapport à la contrainte principale de compression. On peut en conclure que :

1. Quelque soit la rigidité, on a toujours des bandes de cisaillement, en nombre variable, pour des éprouvettes de grandes tailles.
2. Une faible rigidité introduit une déformation hétérogène avec une bande de cisaillement principale.
3. Une forte rigidité ne conduit pas à une rupture localisée dans une bande. Toute l'éprouvette semble parcourue par des bandes de cisaillement, qui conduisent à une déformation homogène apparente macroscopiquement.

A partir de cette étude, Han suggère l'existence d'un indice d'instabilité de bande de cisaillement  $S$  (pour SBI, *Shear Band Instability index*) défini par l'équation 1.5 avec le module d'Young  $E$ , le diamètre  $D$ , le rapport de forme  $k$  défini par la hauteur  $H$  sur

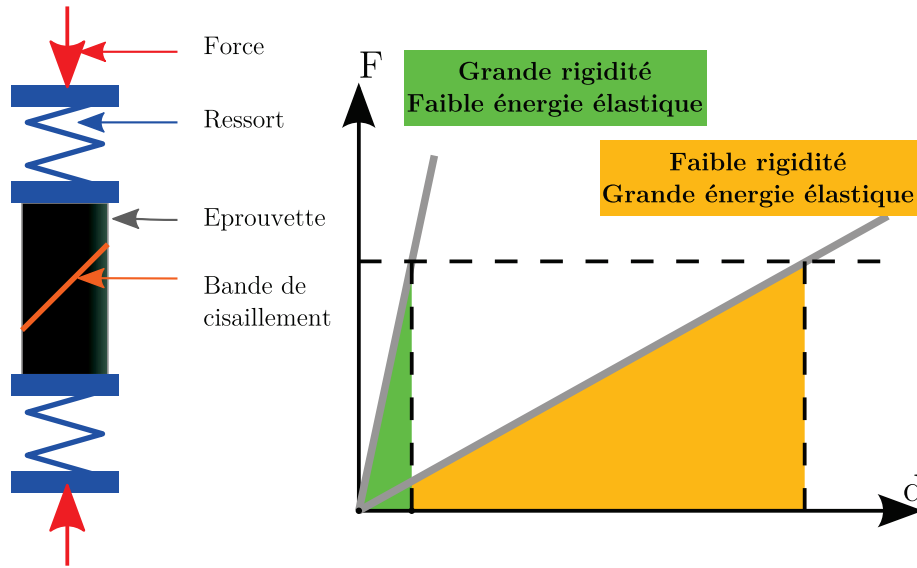
diamètre  $D$  ( $k=H/D$ ) et la rigidité de la machine  $K_m$ . Pour un rapport de forme donné, on peut tracer une carte des comportements de déformation en fonction du diamètre et des différentes géométries, puis déterminer l'indice critique d'instabilité des bandes  $S_{critique}$  séparant les déformations homogènes des déformations hétérogènes. Cet indice donne la possibilité de comparer entre eux des essais effectués sur différentes machines ou avec des tailles d'éprouvettes différentes.

$$S = \frac{\pi \cdot E \cdot D}{4 \cdot k \cdot K_m} \quad (1.5)$$

L'origine physique de la transition rapportée par Han et al peut s'expliquer simplement à partir des rigidités relatives des machines. En simplifiant, on peut assimiler la machine d'essai à un ressort de rigidité  $R$  comme sur la figure 1.36. La rigidité se définit par la relation  $R=F/d$  avec  $F$  la force et  $d$  le déplacement. Sous une force  $F$  en compression, le ressort verra sa longueur diminuée du déplacement  $d$ . La même idée peut s'appliquer à l'échantillon. Au cours de ce déplacement, on stocke de l'énergie dans la machine et dans l'éprouvette. L'énergie élastique est assimilable à l'aire sous la droite de charge puisque les travaux fournis sont le produit de l'effort  $F$  et du déplacement  $d$ . Le schéma de la figure 1.36 représente le comportement de deux ressorts de rigidités différentes sous l'effet d'une charge. Maintenant, en considérant ces deux machines pour une force exercée égale, la plus rigide va avoir une très faible énergie élastique stockée tandis que la moins rigide aura une pente plus faible et donc une énergie élastique plus grande. Maintenant, si une faiblesse apparaît dans le système, l'énergie élastique peut se dissiper. La bande de cisaillement représente donc une zone de moindre résistance dans les verres [Zhang et al., 2008]. Ainsi, au moment où la contrainte sera suffisante pour provoquer l'apparition d'une bande de cisaillement dans l'échantillon, ces énergies élastiques vont se dissiper dans la bande en partie par effet Joule. Comme Greer l'a démontré, la température alors atteinte sera extrêmement élevée et entraînera une fusion locale du matériau comme en atteste la zone de fusion observée sur les faciès de rupture [Greer et al., 2004]. Cette épaisseur de matière fondue diminue alors considérablement la résistance mécanique et les deux surfaces de part et d'autre de la bande peuvent glisser l'une sur l'autre. Dès lors, si la machine est très rigide, la dissipation d'énergie sera plus faible. L'élévation de température sera moins importante et la bande se re-solidifiera d'autant plus rapidement et le matériau retrouvera sa résistance mécanique. Avec une machine moins rigide, l'énergie élastique stockée sera beaucoup plus grande comme le montrent les courbes de rigidité  $R$  de la figure 1.36. Cette énergie va se dissiper à la fois dans la bande avec une augmentation brutale de la température, et va également se transformer en énergie cinétique. La compétition entre la dissipation de l'énergie dans la bande et la détente de la machine ne permettra pas à la zone fondue de se re solidifier et d'assurer une tenue mécanique, conduisant à la rupture

de l'échantillon.

Des études de Jiang puis Klaumunzer ont mis en évidence une relation entre la propagation des bandes de cisaillement et la température sur des verres  $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14}Al_{10}$  (vit105), qui confirmerait cette interprétation [Jiang et al., 2006, Klaumunzer et al., 2010]. Ils montrent que lorsque la température de l'échantillon diminue vers  $-40^\circ C$ , l'amplitude des chutes de contrainte diminue légèrement tandis que les sauts de déformation augmentent très faiblement. Cette observation va dans le sens de l'étude de Han. A faible température, le refroidissement de la bande sera plus rapide, pouvant entraîner une élévation de la viscosité qui augmenterait la résistance mécanique sans modifier sensiblement la capacité de déformation, imposée par la quantité d'énergie dissipée.



**Figure 1.36** – Schéma illustrant un échantillon et la rigidité de la machine modélisée par un ressort (à gauche) et représentation de la variation de l'énergie élastique stockée par la machine en fonction de sa rigidité (à droite). Plus la rigidité est grande, plus l'énergie élastique stockée est faible.

La limite du modèle de Han est que si l'on considère un mors de rigidité infinie, le SBI est nul, et l'énergie transférée est nulle également, impliquant toujours une déformation par bandes de cisaillement stable. Avec la même approche, Cheng a affiné le modèle de Han en prenant en compte l'élasticité du contact entre l'échantillon et les mors de la machine dans le cas d'une fracture par propagation simultanée. Il arrive alors à une expression similaire à celle de Han mais faisant intervenir la géométrie de l'échantillon quelque soit la rigidité de la machine selon l'équation 1.6 mettant du coup le diamètre au coeur du phénomène d'effet d'échelle [Cheng et al., 2009].

$$S_{Han} = k.(1 + S) = k + \frac{\pi.E}{4K_m}.D^2 \quad (1.6)$$

Dans ce dernier modèle, on prend en compte l'influence de la machine et de la taille de l'échantillon, mais aucun paramètre matériau n'intervient jusque là. La question en suspens est de savoir si des paramètres intrinsèques au matériau ont une influence sur l'effet d'échelle.

### 1.5.3.2 Effets d'échelle intrinsèques

Au vue des réserves émises sur les effets extrinsèques et des corrections apportées, il n'est pas facile de conclure sur l'existence d'un effet d'échelle sur la limite élastique mesurée avec des micropiliers [Schuster et al., 2008, Lai et al., 2008, Dubach et al., 2009] et un doute subsiste pour les valeurs de dureté [Jang et al., 2011, Yang and Nieh, 2007]. En revanche, aucune tendance ne se dégage de la variation de module de Young que ce soit via les micropiliers ou les mesures en nano indentation. La question reste donc ouverte sur les propriétés mécaniques des matériaux.

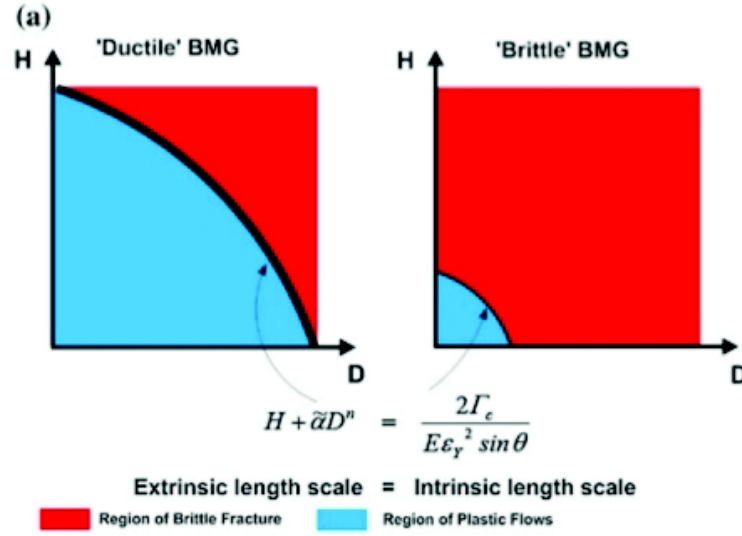
A partir des considérations sur le phénomène de dissipation de l'énergie élastique stockée, Yang introduit dans le modèle des paramètres matériaux intrinsèques. Il fait intervenir le taux critique d'énergie de dissipation  $\Gamma_c$ , défini comme étant la dissipation d'énergie plastique par unité de surface dans un plan de cisaillement au moment de la transition fragile/ductile. Elle permet de prendre en compte la capacité qu'a un matériau à dissiper l'énergie élastique stockée [Yang et al., 2010] et les effets d'échelle intrinsèques et extrinsèques s'expriment selon les équations 1.7 et 1.8.

$$L_{ext} = H + \alpha.D \quad (1.7)$$

$$L_{int} = \frac{2.\Gamma_c}{E.\varepsilon_y^2.\sin\theta} \quad (1.8)$$

$\varepsilon_y$  est la déformation élastique limite,  $\theta$  l'angle entre la bande de cisaillement et l'axe des contraintes verticales, et  $\alpha$  un facteur sans dimension. A partir de ces modèles, il est possible de tracer des cartes permettant de prédire le type de comportement mécanique en fonction des paramètres de l'essai (rigidité de la machine), mais aussi du diamètre de l'éprouvette et de son rapport de forme.

La figure 1.37 présente deux de ces cartes pour deux matériaux différents, avec l'expression du modèle de Yang en fonction de  $H$  et  $D$  et des paramètres matériaux et machine. Lorsque l'effet d'échelle  $L_{ext}$  est supérieur à  $L_{int}$ , on observe un comportement fragile. Et inversement, on observe un comportement ductile avec un écoulement par bandes multiples lorsque  $L_{ext}$  est inférieure à  $L_{int}$ . Dans l'absolu, un verre métallique peut donner l'impression d'être soit fragile soit ductile avec le même diamètre mais un rapport de forme différent. Ce qui le caractérisera en tant que fragile ou ductile sera la taille de la



**Figure 1.37** – (a) Cartes des transitions entre déformations ductiles et fragiles avec les paramètres intrinsèques et extrinsèques. (b) et (c) Exemples des effets d'échelle observés expérimentalement.

zone délimitée par l'égalité des facteurs d'échelle intrinsèques et extrinsèques [Yang et al., 2010, Yang and Liu, 2011].

### 1.5.3.3 Perspectives sur l'étude des effets d'échelle dans les verres métalliques

Comme on l'a vu précédemment, la rigidité de la machine et la géométrie des éprouvettes jouent un rôle important dans la réponse des verres métalliques. Afin de s'affranchir des considérations de rigidité, l'utilisation des nano indenteurs est une excellente solution dans le sens où leur rigidité peut être considérée comme infinie de part leur fonctionnement. Il restera alors les paramètres purement intrinsèques et les défauts de manipulation expérimentale. Cependant, au vue de l'abondante littérature sur les micropiliers, il convient d'émettre des réserves sur l'utilisation du FIB pour l'usinage des éprouvettes. En effet, Lai et al montre que le gallium dans les FIB affecte sur quelques nanomètres la surface des éprouvettes [Lai et al., 2008]. Si le ratio des volumes modifiés par le gallium sur le volume total est négligeable pour les grands échantillons, cela peut ne plus l'être pour de petits échantillons. On peut aussi émettre l'idée que la modification de structure par l'usage du FIB peut dégrader ou renforcer mécaniquement la surface d'un échantillon et donc modifier son comportement mécanique global. On peut citer par analogie l'utilisation de dépôts minces de verre métallique sur des aciers afin de renforcer leurs tenues en fatigue.

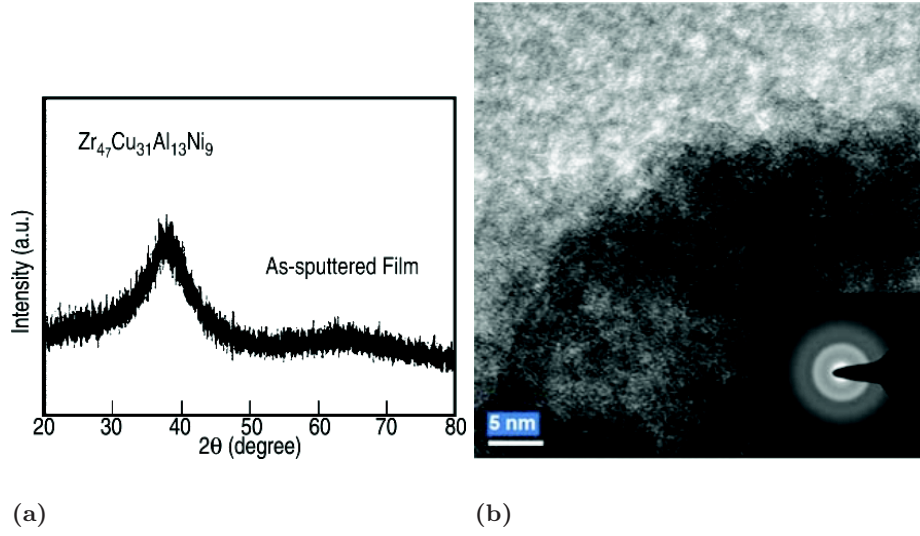
## 1.6 Film mince en verres métalliques

### 1.6.1 Elaboration de films minces en verre métallique.

En microélectronique, les films minces sont réalisés grâce à des machines de dépôts couramment utilisées. On distingue ainsi les bâtis de PVD (*Physical Vapor Deposition*) et ceux de CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Ces deux familles de procédés d'élaboration regroupent chacun un grand nombre de procédés comme les PE-CVD (Plasma Enhanced-CVD), les LE-CVD (*Laser Enhanced-CVD*), les *Magnetron Sputtering* et autres *RF-Magnetron Sputtering* (pour *Radio frequency*). Toutes ces techniques de dépôts se différencient soit par des temps de déposition soit des qualités de films variables. Le principe de base de ces procédés consiste à avoir des atomes de matériaux à déposer en suspension soit dans un vide, soit dans un plasma et à faire condenser ces éléments sur un substrat, refroidi ou non. Un des points communs à ces techniques, crucial pour l'obtention de films minces amorphes, est la possibilité d'avoir des vitesses de refroidissement bien supérieures à celles obtenues pour les verres métalliques massifs. Ainsi, en 1954, Buckel et al ont obtenu les premiers matériaux amorphes à partir de cibles pures de bismuth et de gallium. Cette réussite, d'autant plus difficile que les matériaux sont purs comme on l'a vu au paragraphe 1.3.3, a été obtenue grâce à des substrats refroidis cryogéniquement avec de l'hélium liquide. Les vitesses de refroidissement ont alors été estimées proches de  $10^{10}$  °C/s, à peu près 4 fois l'ordre de grandeur atteint pour les rubans [Buckel and Hilsch, 1954].

En adéquation avec les règles empiriques exposées par Inoue et al, d'autres films minces amorphes ont été obtenus dans des conditions de dépôts moins extrêmes, notamment par l'utilisation d'atomes avec des rapports de tailles importants. Des binaires stables à température ambiante ont ainsi été réalisés par co-évaporation, comme par exemple les composés Cu-Ag, Co-Au, Pb-Au, Fe-Au et Fe-Si [cf. Chen et al., 1980], mais aussi des ternaires avec des films Zr-Al-Cu obtenus par Guo et al [Guo et al., 2010], des quaternaires Zr-Cu-Al-Ni comme le montrent les diffractions aux rayons X et l'image MET (Microscope Électronique en Transmission) de la figure 1.38 dans une revue de Chu et al. sur l'élaboration des films minces en verre métallique [Chu et al., 2010] ou des quaternaires comme la composition  $\text{Zr}_{61}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}\text{Si}_4$  [Chu et al., 2008].

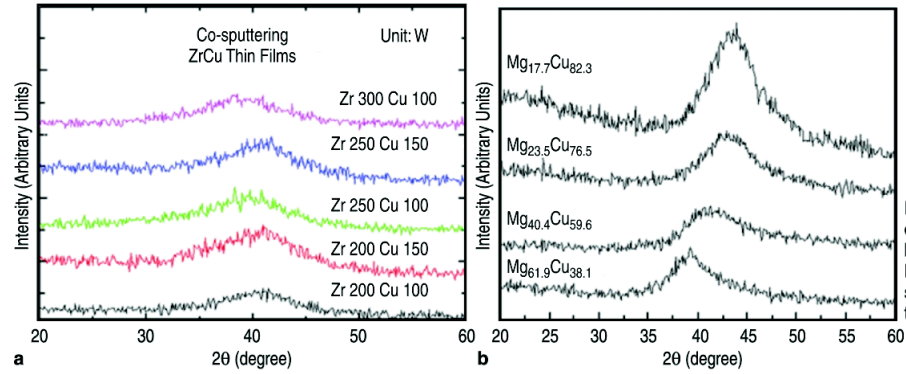
Les dépôts minces de matériaux présentent l'avantage par rapport à la réalisation de BMG d'être très versatile. En effet, il existe de nombreux paramètres sur lesquels jouer. Parmi eux, le choix de la ou des cibles constitue un des paramètres importants. Elles peuvent être soit pures, et dans ce cas multiples [Guo et al., 2010], soit composées de l'alliage à déposer, amorphe [Chu et al., 2008] ou non. Couplées aux vitesses de refroidissement très grandes atteignables, les fenêtres d'amorphisation des films minces sont généralement très grandes alors que certaines compositions ne peuvent pas être obtenues sous forme de BMG, ni même de ruban. Le graphe 1.39 montre différents spectres de diffraction pour



**Figure 1.38** – (a) Graphe obtenu par DRX et (b) vue en champ clair obtenue au MET révélant le caractère amorphe de films minces base Zr [Chu et al., 2010].

des binaires Zr-Cu et Mg-Cu de compositions variées. Ils révèlent le caractère amorphe de ces binaires obtenus par co-déposition à partir de cibles pures pour des variations de composition d'au moins 30% en poids pour Zr-Cu, et de plus de 40% atomique pour Mg-Cu.

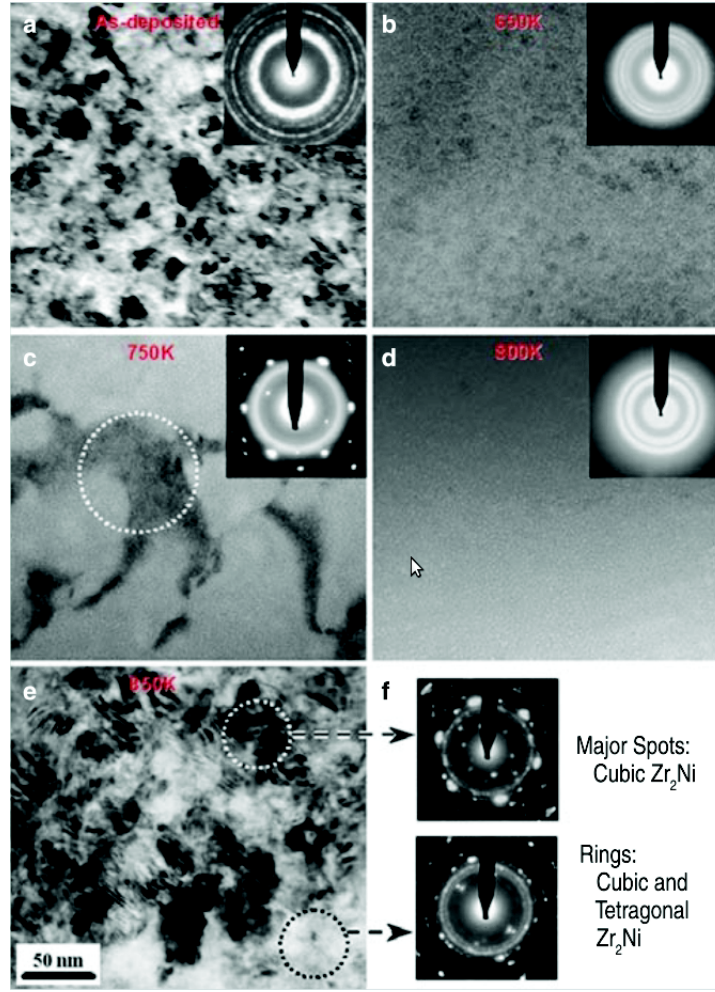
Quelque soit le procédé retenu, le principe pour obtenir un matériau amorphe est de figer la position des atomes soit en les thermalisant rapidement avec une différence de température élevée, soit en gênant leur réarrangement et donc leur capacité de cristallisation par l'utilisation d'atomes de tailles différentes comme on l'a vu au paragraphe 1.3.4.



**Figure 1.39** – Diagramme de DRX pour des binaires Zr-Cu (a) et Mg-Cu (b) par co-déposition à partir de cibles pures [Chu et al., 2010].

Une autre piste pour l'élaboration de films minces de verre métallique amorphe est le recours à un traitement thermique. On parle alors d'amorphisation en phase solide. Chu et al rapporte la possibilité d'amorphiser complètement un dépôt partiellement cristallisé





**Figure 1.40** – Vue au MET et cliché de diffraction associé pour des film minces de verre métallique base Zr (a) après dépôt et après traitement thermique à (b) 650, (c) 750, (d) 800 et (e) 850 K. Les cercles en pointillés indiquent les zones où ont été pris les clichés de diffraction [Chu et al., 2010].

après dépôt, par un traitement thermique adéquat dans la zone de liquide surfondu (définie par  $\Delta T = T_x - T_g$ ). Sur la figure 1.40, on peut voir l'évolution des observations au MET de film semi-amorphe en fonction de la température de recuit. On constate une nette homogénéisation de la structure à 750K avec des restes de nanocristaux et une amorphisation complète à 800K. Cette capacité à amorphiser un film comprenant des nanocristaux est d'autant plus étonnante que les phases cristallines sont, en général, thermodynamiquement plus stables que leurs équivalents amorphes. Chu et al supposent que l'amorphisation induite par le traitement thermique est due à une grande enthalpie de mélange négative entre les phases amorphes et cristalline, et que l'augmentation de la température permet d'abaisser l'énergie libre de la phase amorphe en dessous de l'énergie libre de la phase cristalline, la rendant plus stable. La phase amorphe tendrait alors à s'étendre au détriment

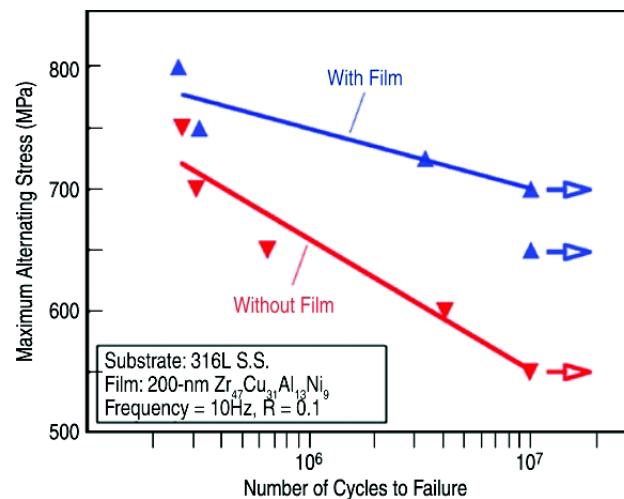


de la phase cristalline, selon un mécanisme analogue à la maturation d'Ostwald.

### 1.6.2 Applications des films minces amorphes et propriétés fonctionnelles

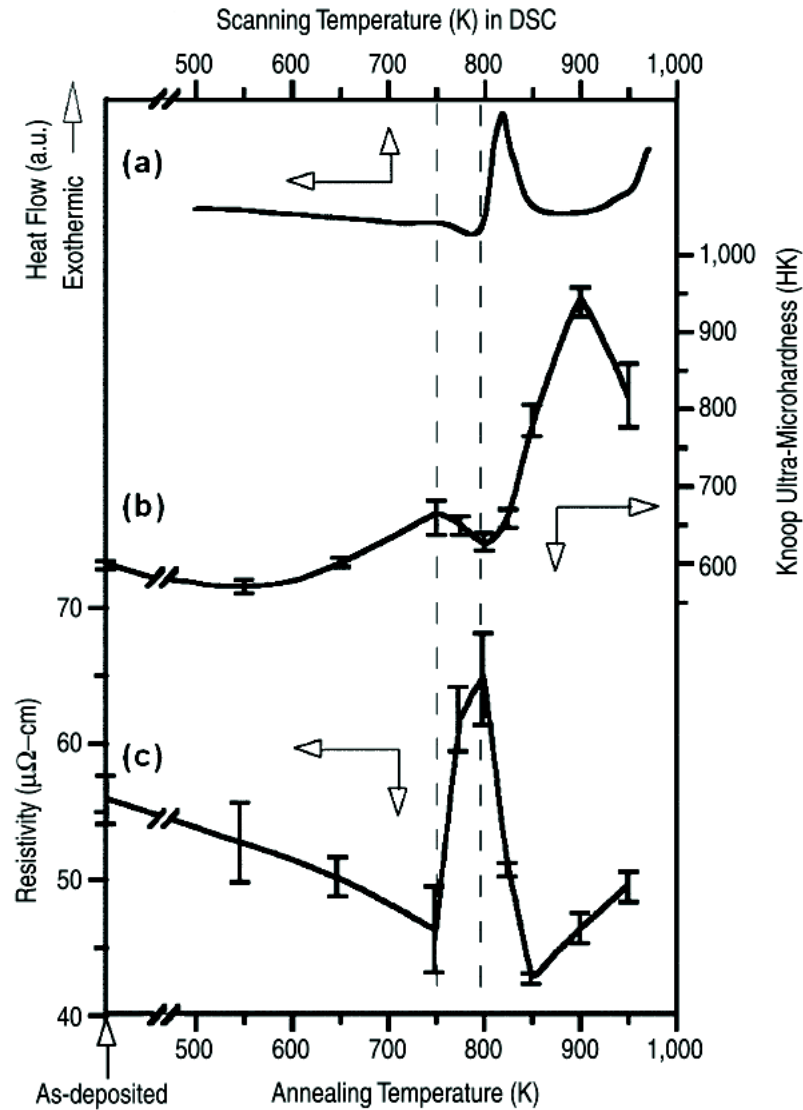
D'un point de vue du mécanicien, l'une des propriétés les plus intéressantes des verres métalliques est leur limite élastique, bien supérieure à celle de leurs équivalents cristallins. Une conséquence intéressante est l'augmentation de la capacité de déformation élastique des verres métalliques. Ces propriétés peuvent offrir des composants pour la microélectronique plus résistants [Tian et al., 2012]. Par ailleurs, si les mécanismes de déformation sont susceptibles de présenter des effets d'échelle, la tendance serait à une augmentation de la plasticité, permettant l'usage des films minces dans des gammes de déformation que des matériaux conventionnels ne supporteraient pas [Guo et al., 2007].

Dans le même genre d'idée, la figure 1.41 permet de comparer l'influence d'un TFMG  $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{31}\text{Al}_{13}\text{Ni}_9$  de 200 nm sur la résistance à la fatigue d'un acier inoxydable 316L. Les éprouvettes sont soumises à une contrainte cyclique jusqu'à rupture. La contrainte de sollicitation de l'acier avec le revêtement est jusqu'à 30% supérieure à celle de l'acier seul pour  $10^7$  cycles dans les deux cas [Chu et al., 2010]. Les raisons avancées pour l'augmentation de résistance à la fatigue sont une haute limite élastique, une ténacité des amorphes accrue avec la diminution de la taille du matériau et une bonne adhésion des films minces sur les substrats. Ces propriétés limitent ainsi l'apparition de fissures dans le dépôt et donc la possibilité d'initier une fracture à partir de la surface mais aussi de limiter le délaminage du film de verre métallique.



**Figure 1.41** – Contrainte de sollicitation en fonction du nombre de cycles à rupture pour un acier 316L avec et sans film mince amorphe base Zr [Chu et al., 2010].

Toujours d'un point de vue mécanique, les amorphes en général sont connus pour



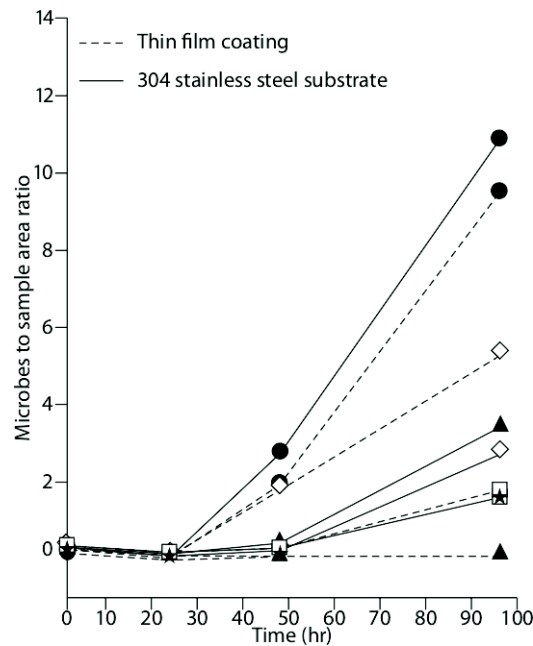
**Figure 1.42** – Variation de la dureté (b) et de la résistivité (c) d'un film mince base Zr en fonction des températures de traitements thermiques. La courbe de DSC (a) sert à montrer les mécanismes structuraux associés aux variations des propriétés [Chu et al., 2010].

leur grande dureté. Cela leur confère une grande résistance à l'usure. Dans ce cas, un revêtement de TFMG offrirait une plus grande longévité à des pièces soumises à un frottement régulier, ou limiterait l'apparition de rayure, propriété utile notamment en joaillerie, où l'esthétique est un critère primordial. Autres avantages, les propriétés mécaniques des amorphes évoluent en fonction des traitements thermiques. La figure 1.42.b) montre l'évolution de la microdureté Knoop en fonction de traitement thermique [Chu et al., 2010]. A noter que la dureté est mesurée à froid et non pas au cours de la montée en température. Ainsi, pour ces films base Zr, la dureté augmente de 10% entre un film non

traité thermiquement et un traitement thermique juste en dessous de  $T_g$ . Entre  $T_g$  et  $T_x$ , le matériau peut être rendu moins dur. Lors de la cristallisation, la dureté augmente brutalement avec l'augmentation de la fraction de cristaux comme dans les BMG [Gravier, 2006] jusqu'à ce qu'elle diminue lorsque tout le matériau est transformé. Toute une gamme de matériaux avec des propriétés sur mesure peut ainsi être obtenue.

Si l'on s'intéresse maintenant à d'autres propriétés fonctionnelles, la dernière courbe 1.42.c) représente l'évolution de la résistivité en fonction du même traitement thermique. Elle illustre la possibilité de diminuer de 30% la résistivité d'un amorphe avec un traitement thermique en dessous de  $T_g$  ou au contraire de l'augmenter de 20% avec un traitement jusqu'à  $T_x$ .

D'autres propriétés fonctionnelles complètent les domaines d'applications des TFMG. D'un point de vue électrochimique par exemple, l'absence de grain pour certaines compositions augmente considérablement la résistance à la corrosion par l'absence de zone préférentielle d'attaque électrochimique.



**Figure 1.43** – Evolution de la quantité de microbes par unité de surface en fonction du temps d'incubation pour différents type de microbes *Escherichia coli* (▲); *Staphylococcus aureus* (□); *Pseudomonas aeruginosa* (●); *Acinetobacter baumannii* (◇); *Candida albicans* (★). Les lignes en tiretés indiquent les mesures sur un substrat recouvert de TFMG  $Zr_{61}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}Si_4$  et la ligne continue indique un substrat en acier 304 [Chiang et al., 2010].

L'amélioration des propriétés antibactériennes de substrat en acier recouvert d'un TFMG  $Zr_{61}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}Si_4$  est démontrée sur la figure 1.43. L'évolution de la quantité de microbes par unité de surface pour différents microbes est suivie en fonction du temps d'incubation. Ainsi, on observe par exemple pour l'*Escherichia Coli* l'absence de mi-

crobe sur la surface dans le cas avec le revêtement de TFMG, contrairement au substrat en acier seul qui présente le développement de ce même microbe.

Ainsi, les verres métalliques sous forme de film mince offrent un vaste potentiel de propriétés fonctionnelles, par ailleurs modifiables par des traitements thermiques adéquats. Les techniques de dépôts sont de plus très répandues et parfaitement connues dans les milieux de la microélectronique. Ceci n'implique donc pas le développement de nouveaux procédés, seulement l'amélioration des procédés existants, pour par exemple réaliser des dépôts sur des surfaces importantes ou sur des formes complexes. Mais si les propriétés fonctionnelles offrent des perspectives très intéressantes, il importe avant tout d'avoir une bonne connaissance du comportement mécanique des TFMG afin de s'assurer de leur tenue dans le temps en fonction des contraintes auxquelles ils seront soumis.

## Résumé

Ce chapitre a permis de présenter l'état de l'art relatif à la thématique des travaux de thèse qui vont suivre et qui portent sur les effets d'échelle sur les propriétés mécaniques dans le cas particulier des matériaux amorphes plus connus sous l'appellation de verre métallique.

- Les verres métalliques ont d'abord été décrits par rapport à leur structure qui a permis de présenter en détail les méthodologies employées pour leur élaboration sous forme de ruban ou de verre métallique massif (BMG).
- Le comportement mécanique des matériaux massifs a été décrit macroscopiquement et des modèles permettant d'expliquer les mécanismes de déformation ont été décrits. Le modèle retenu à l'heure actuelle est celui des Shear Transformation Zones (STZ) qui permettent de décrire la nucléation et la propagation de bandes de cisaillement (Shear Bands ou SB) dans les matériaux massifs.
- Les méthodes d'essais mécaniques, leurs avantages et inconvénients, et les propriétés mécaniques des verres métalliques aux petites échelles et leurs comportements ont été analysés. Cette étude démontre que les essais microscopiques présentent de grandes difficultés de mise en œuvre et que les résultats sont par conséquent soumis à caution. Notamment, les quelques études sur l'existence d'effet d'échelle ne sont pas claires et se contredisent sur l'évolution des propriétés mécaniques comme par exemple sur la dureté, la limite élastique et le module d'Young.
- Une discussion sur l'état des connaissances sur l'effet d'échelle montre qu'il convient de distinguer les effets d'échelle extrinsèques comme la rigidité des machines employées ou des méthodes de caractérisation au sens large, et les effets d'échelle intrinsèques au matériau, avec l'évolution de ses propriétés avec sa taille. Des propositions de mécanismes sont avancées pour expliquer l'origine des effets d'échelle dans les amorphes.
- L'élaboration de films minces de verre métallique (TFMG pour Thin Film Metallic Glass) est abordée avec l'objectif d'étudier les effets d'échelle selon une méthode différente que celles issues de l'étude des BMG usinés. Une ouverture sur les propriétés fonctionnelles des TFMG présente certains aspects attractifs qui peuvent justifier leur emploi industriel.

## CHAPITRE 2

---

### Elaboration des films minces amorphes

## 2.1 Composition de la cible et élaboration

Un des objectifs de cette thèse était d'élaborer des éprouvettes microscopiques dans des films minces de verre métallique pour des essais mécaniques. La première contrainte que l'on s'est imposée est la réalisation de verre métallique binaire, dans l'optique de pouvoir éventuellement coupler les essais mécaniques à des simulations en dynamique moléculaire. La seconde contrainte rencontrée était l'utilisation d'une machine de pulvérisation Alliance Concept AC450, sur la Plateforme Technologique Amont (PTA) sur le site du CEA Grenoble. Cette machine de type MS-PVD (Magnetron Sputtering) utilise des cibles uniques pour les dépôts. La difficulté reposait donc dans le choix de la composition de la cible et de son élaboration. Enfin, des contraintes physico-chimiques intervenaient également si l'on prenait en compte l'oxydation des films ou les contraintes internes dues aux dépôts. Cette section s'attache à expliciter les choix faits en amont des dépôts en terme de composition de la cible et le choix des paramètres de déposition.

### 2.1.1 Amorphisation des binaires Cu-Zr et Ni-Zr

Dans l'optique d'une étude multi échelle, pouvoir réaliser des verres métalliques au moins sous forme de ruban est un plus. Parmi les binaires amorphisables sous forme de ruban, les composés Zr-Cu et Zr-Ni sont les plus prometteurs. De plus, de nombreuses publications font référence à ces matériaux sous formes de ruban ou de film minces. Il est ainsi possible d'obtenir des films minces amorphes sur de larges domaines de composition.

La figure 2.1 montre les spectres de diffraction aux rayons X pour des films minces de compositions  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x$  avec  $x=0.1, 0.2, 0.58, 0.70$  et  $0.78$  [Minemura et al., 1988]. Les compositions extrêmes  $\text{Cu}_{90}\text{Zr}_{10}$  et  $\text{Cu}_{22}\text{Zr}_{78}$  présentent des pics correspondant à des réseaux cristallins. Minemura démontre ainsi l'existence d'un large domaine d'amorphisation pour le binaire CuZr, entre 20 et 70% en pourcentage atomique de Zr comme le montrent les bosses caractéristiques des amorphes sur la figure 2.1.

En 1996, Dudonis et al. montre un domaine d'obtention de films minces amorphes par co-déposition encore plus large [Dudonis et al., 1996]. L'ensemble de leur étude sur l'amorphisation des binaires Cu-Zr est résumée par le graphe 2.2. Il représente le domaine des films minces amorphes (ronds noirs) en fonction de la température du substrat et de la composition des films. Les compositions amorphes s'étendent ainsi de 5% à 90% pour des températures de substrats inférieures à 300°C.

Idrus et al. rapportent également qu'il est possible d'obtenir des films minces amorphes de Ni-Zr sur des compositions allant de 7,5 à 80 % de Zr en pourcentage atomique [Idrus and Grundy, 1994].

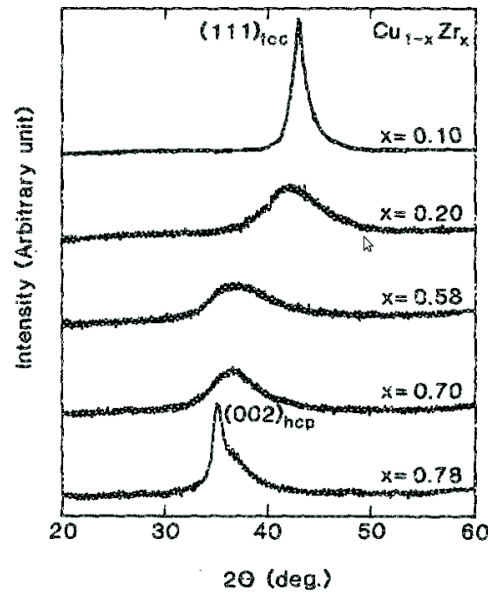


Figure 2.1 – Spectres de diffraction aux rayons X de films minces  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x$ . L'intensité pour  $x=0,1$  est 5 fois plus importante que pour les autres compositions [Minemura et al., 1988].

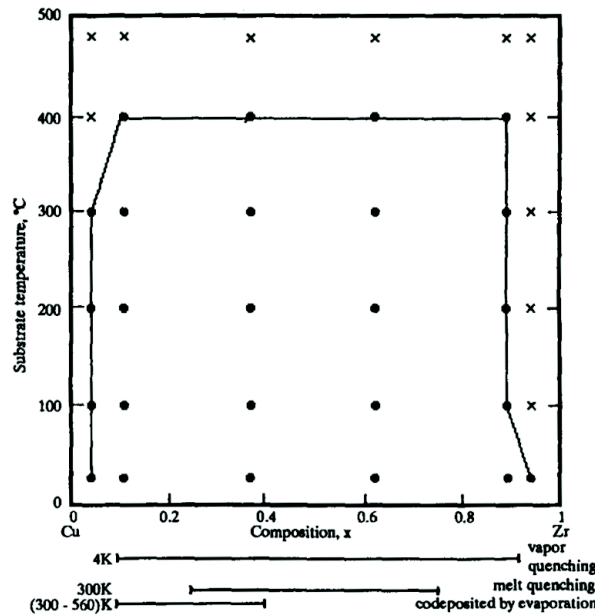


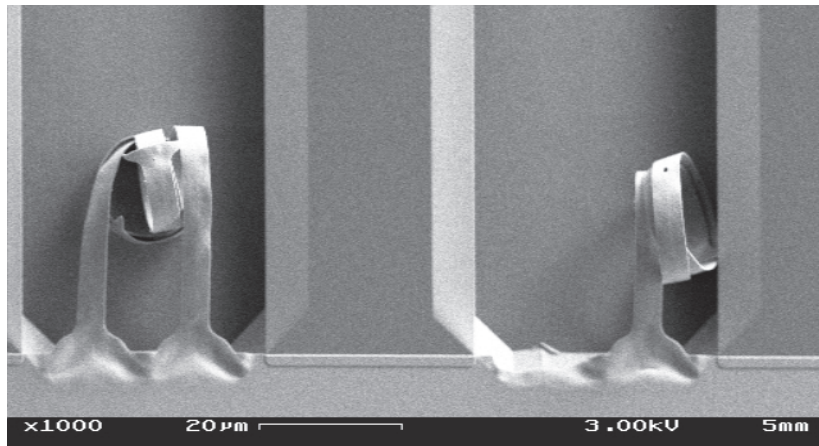
Figure 2.2 – Domaine d'obtention d'un amorphe pour des films minces  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x$  en fonction de la température du substrat. Les symboles "x" indiquent que le film est cristallisé tandis que les "•" correspondent à une structure amorphe [Dudonis et al., 1996]. Les domaines sous les abscisses explicitent les procédés et les températures d'élaboration

### 2.1.2 Conséquences de l'oxydation sur des films minces

La sensibilité à l'oxydation des films minces peut avoir des conséquences spectaculaires. La figure 2.3 illustre l'effet de l'oxydation sur des films minces de titane élaborés par le



Laboratoire IMAP de Louvain-La-Neuve en Belgique [Safi, 2007]. Les films minces de titane sont effectivement très sensibles à l'oxydation. Au cours de l'oxydation, des atomes d'oxygène s'insèrent dans les sites interstitiels à la surface du film. Cela induit l'apparition de contrainte à la surface du film. Il en résulte alors un gradient de contrainte entre les deux faces du film mince. Lors de la gravure chimique de la couche sacrificielle sous le film de titane, ces contraintes de compression vont vouloir se relaxer. La couche supérieure va donc se dilater plus que la couche inférieure protégée par la couche sacrificielle, et provoquera l'enroulement du film sur lui-même comme un ressort. Ce type d'effet peut devenir problématique pour des éprouvettes relâchées comme des poutres, c'est à dire des films minces sans support rigide. Les gradients de contraintes générées peuvent en effet introduire des sollicitations sur l'éprouvette selon des directions différentes de celles prévues pour les essais mécaniques et le cas échéant, endommager les éprouvettes au cours du procédé de relâchement pour libérer les films du substrat. Afin de minimiser les gradients de contraintes dans les films, il faut choisir un binaire avec une bonne résistance à l'oxydation.



**Figure 2.3** – Enroulement sur elles mêmes d'éprouvettes de traction en film mince de titane sous l'effet de l'oxydation. Asmahan Safi, Laboratoire IMAP, Louvain-La-Neuve [Safi, 2007]

Asami suit l'évolution des spectres de diffraction aux rayons X de rubans ZrCu exposés à l'air pendant 15 mois selon des angles d'incidences  $\alpha$  de  $1^\circ$  et  $15^\circ$ , ce qui permet d'analyser respectivement la surface de l'échantillon jusqu'à  $0.3 \mu\text{m}$  et au delà de  $3 \mu\text{m}$ . La composition  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{35}$  est la seule qui présente toujours un aspect amorphe, et ce même en surface, alors que les binaires  $\text{Zr}_{40}\text{Cu}_{60}$  et  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$  présentent des traces de zircon monoclinaire et d'oxyde de cuivre [Asami et al., 1995]. Cela montre que les binaires ZrCu à forte teneur en Zr sont les plus stables vis à vis de l'oxydation.

Avec une approche différente, les mesures de thermogravimétrie de la figure 2.5 montrent l'évolution de la masse de rubans ZrNi en fonction du temps et de la température pour des compositions différentes. La masse des échantillons augmente lentement au cours

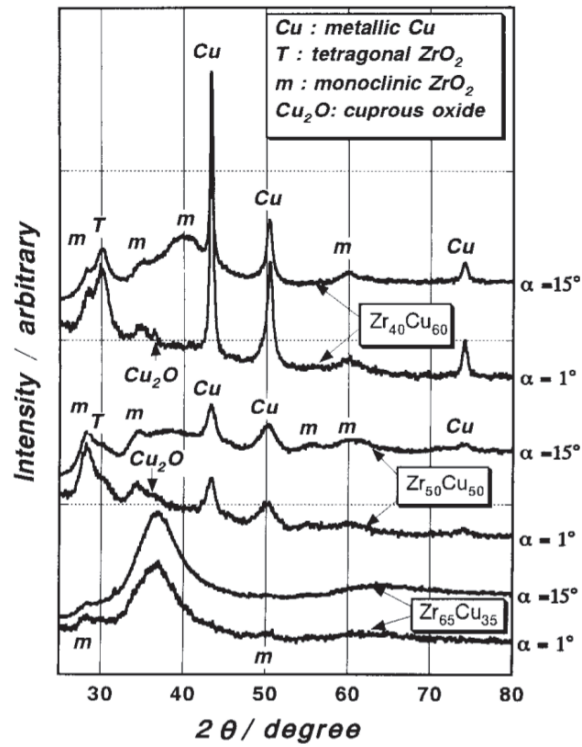


Figure 2.4 – Spectre de diffraction de rubans de verres métalliques base Zr-Cu exposé à l'air pendant 15 mois [Asami et al., 1995]

de la montée en température pour une teneur en dioxygène équivalente à celle de l'air.

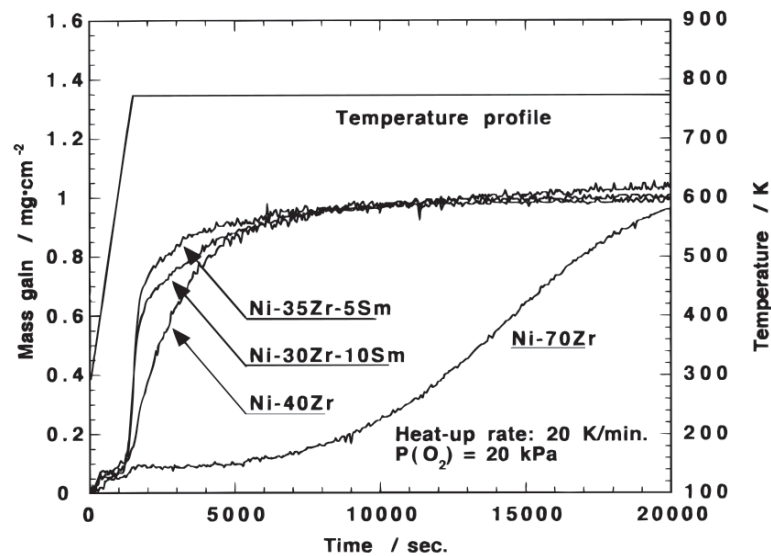
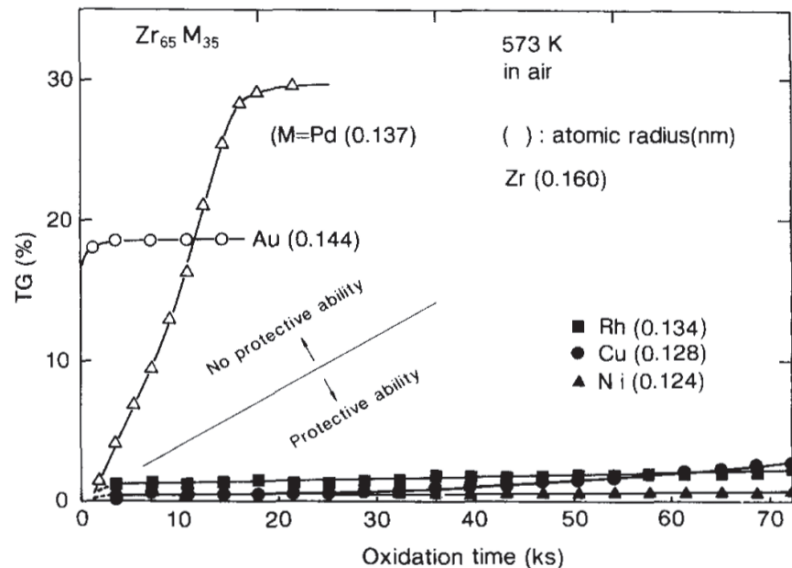


Figure 2.5 – Relation entre le gain de masse, le temps et la température d'échantillons de rubans de verres métalliques base Zr. La composition  $Zr_{70}Ni_{30}$  montre un gain de masse plus tardif que les autres nuances, mettant en évidence une certaine résistance à l'oxydation [Yamasaki et al., 2000]

Les verres métalliques contenant du sarmarium voient leurs masses saturées dès la température de 527°C atteinte, tandis que les binaires  $Zr_{40}Ni_{60}$  et  $Zr_{70}Ni_{30}$ aturent respectivement 30 minutes et 4 heures après avoir atteint le palier à 527°C. L'augmentation lente et progressive de la masse des rubans de verres métalliques  $Zr_{70}Ni_{30}$  montrent que les binaires riches en zirconium présentent la meilleure résistance à l'oxydation. Yamasaki et al. semblent confirmer que cette évolution, déjà évoquée par Aoki et al. et Walz et al. [Aoki et al., 1986, Walz et al., 1989], est due à la formation d'une couche passivante de Zircone monoclinique sur cette composition, et qui apparaît en quantité moindre sur les autres nuances, nettement dominées par de la zircone tétragonale.

Les courbes de thermogravimétrie de la figure 2.6 sur des rubans  $Zr_{65}Ni_{35}$  et  $Zr_{65}Cu_{35}$  montrent respectivement une augmentation de masse de 0,5% et 2,5% au bout de 70h à 300°C. Kimura révèle ainsi qu'à composition équivalente, les binaires ZrNi ont la meilleure résistance à l'oxydation que les binaires ZrCu [Kimura et al., 1993].

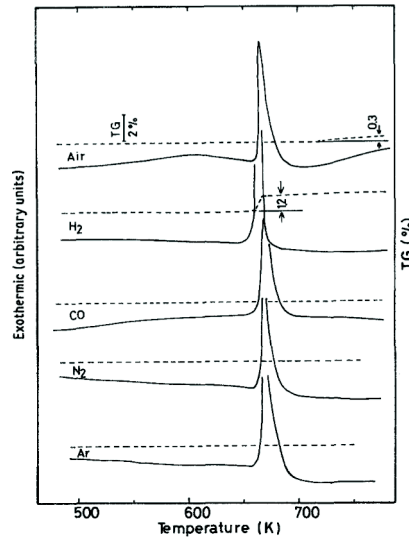


**Figure 2.6** – Courbes de thermogravimétrie en fonction du temps de maintien en température à 300°C dans l'air pour des rubans de verres métalliques  $Zr_{65}M_{35}$  ( $M=Ni, Cu, Rh, Pd, Au$ ) [Kimura et al., 1993].

Enfin, la figure 2.7 compare des analyses thermiques différentielles (ATD ou DTA pour *Differential Thermal Analysis*) avec des mesures de thermogravimétrie sur des rubans  $Zr_{67}Ni_{33}$  sous différentes atmosphères à 1 bar [Aoki et al., 1986].

Dans l'air, on constate un léger gain de masse après le pic de cristallisation pour une température de 450°C environ. Cette mesure révèle la bonne résistance à l'oxydation des verres métalliques dans l'air conservés à basse température.

Finalement, la composition finale retenue pour les films minces de verres métalliques est le binaire  $Zr_{70}Ni_{30}$ . C'est une composition que l'on peut obtenir sous forme de rubans



**Figure 2.7** – Analyses thermiques différentielles (trait continu) et mesures de thermogravimétrie (pointillés) sur un ruban  $Zr_{67}Ni_{33}$  sous différentes atmosphères à 1 bar [Aoki et al., 1986].

ou de films minces, et qui présente une très bonne résistance à l'oxydation.

### 2.1.3 Elaboration de la cible

Une fois déterminée la composition souhaitée des films, il est nécessaire de choisir la composition de la cible et de l'élaborer. La solution retenue a été de réaliser une cible unique qui permet d'avoir une composition de film invariante quelque soit l'usure de la cible et quelque soit la position sur le substrat. Ce choix permettait de ne pas avoir à se soucier de variation de composition entre les différents dépôts, mais aussi entre différentes positions sur les dépôts comme cela aurait pu être le cas avec des cibles multiples ou des inserts. A partir des limites d'évaporation des atomes Zr et Ni [Yamamura and Tawara, 1996] et du fait que le taux d'évaporation ne varie pas linéairement avec la composition [Haff and Switkowski, 1976], il est difficile de calculer précisément la composition initiale de la cible pour une composition de film voulue. Dans le cas des binaires, les taux d'évaporations partielles de chaque élément changent. Un élément avec un taux d'évaporation élevé comme Ni va voir sa limite d'évaporation partielle diminuée tandis qu'un élément comme Zr va voir sa limite d'évaporation partielle augmentée. C'est expérimentalement ce qu'ont observé Thomann et al en élaborant des films minces  $Zr_{49}Ti_3Al_9Cu_{20}Ni_{19}$  avec une cible de composition  $Zr_{51}Ti_6Al_8Cu_{21}Ni_{13}$  [Thomann et al., 2006]. A partir de ces variations, il a été décidé d'élaborer une cible ayant une composition  $Zr_{72}Ni_{28}$  afin d'obtenir des films de compositions proches de  $Zr_{70}Ni_{30}$ . Outre l'oxydation, un autre critère poussant à choisir cette composition vient de l'analyse du diagramme de phase du binaire visible sur la figure 2.8. En effet, le binaire Ni-Zr présente un inter-métallique de composition  $Zr_2Ni$  fragile.

L'intérêt de se placer à une composition supérieure est d'abord d'obtenir une phase Zr  $\alpha$  afin d'améliorer la tenue mécanique de la cible et ensuite de diminuer la température de fusion de l'alliage primaire pour réduire l'écart de température entre le métal en fusion et le moule, ceci afin de minimiser l'importance des contraintes interne lors du refroidissement.

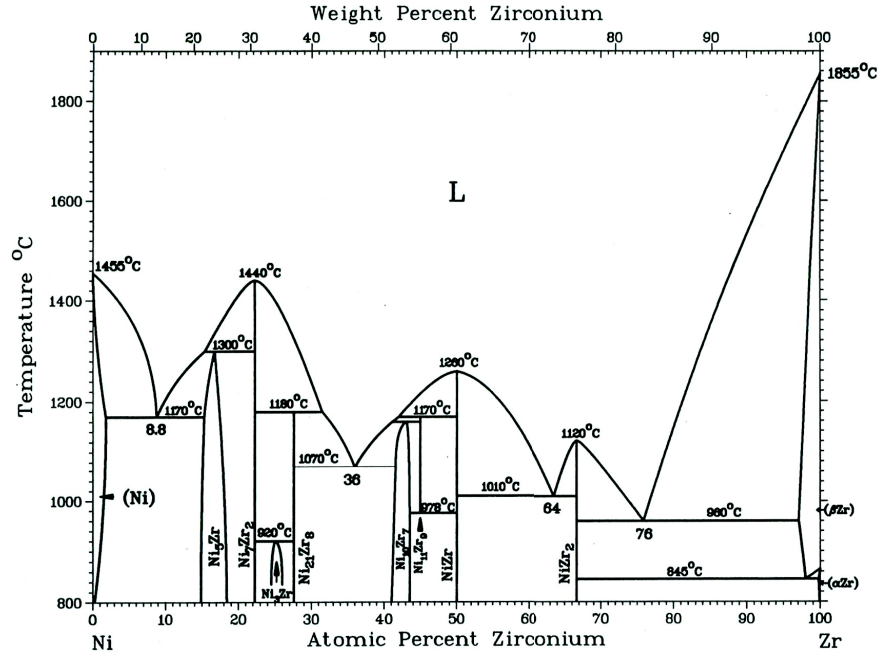
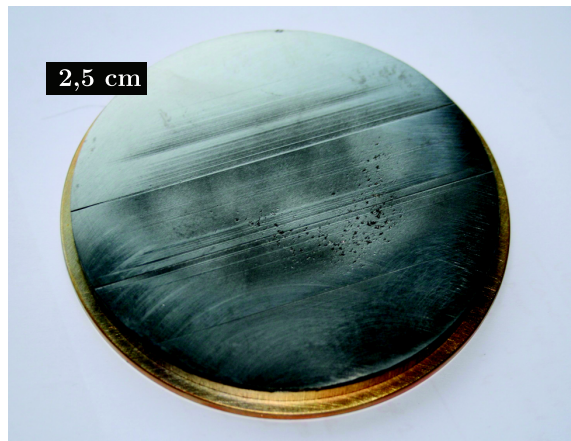


Figure 2.8 – Diagramme de phase du binaire Ni-Zr

Thomann et al ont réussi à élaborer une monocible ZrTiAlCuNi afin d'obtenir des films minces amorphes [Thomann et al., 2006]. L'alliage primaire est élaboré en creuset froid avant d'être injecté dans un moule en cuivre. Dans notre cas, la cible a été élaborée par la société Titacreuset selon un procédé identique. Toutefois du fait de la présence d'un intermétallique, le moule en cuivre a été chauffé afin de minimiser encore les contraintes internes générées lors du refroidissement. La cible brute de fonderie a ensuite été rectifiée par électroérosion pour obtenir une cible de 6 mm d'épais et 100 mm de diamètre, elle a ensuite été brasée à l'indium sur un porte cible en cuivre comme sur la photo 2.9 avant d'être placée dans le bâti d'évaporation AC 450.

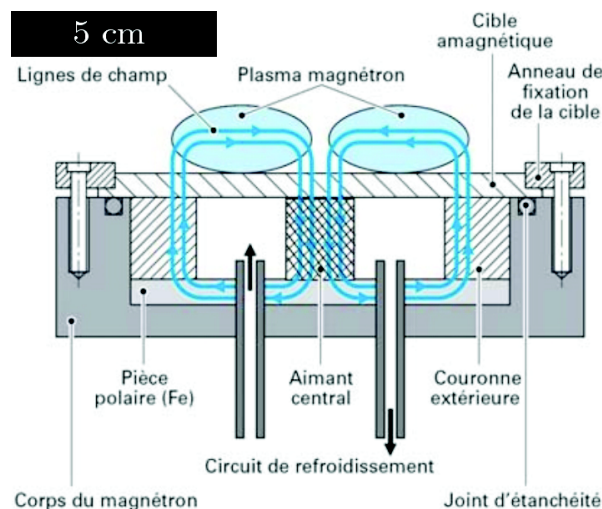
#### 2.1.4 Magnetron Sputtering Physical Vapor Deposition (MS-PVD)

Le Sputtering ou pulvérisation cathodique est un procédé permettant d'obtenir des revêtements métalliques ou des films céramiques à l'aide d'un plasma, de la famille des procédés dit PVD (pour Physical Vapor Deposition). Cela consiste à créer un plasma froid entre une cible (le matériau que l'on veut déposer) et le substrat sur lequel on



**Figure 2.9** – Cible  $Zr_{72}Ni_{28}$  brasée à l'indium sur son porte-cible de cuivre

veut créer le film mince. Le plasma consiste en un gaz ionisé, c'est à dire contenant des ions et des électrons libres, lorsqu'il est soumis à un champ électrique de forte intensité. La polarisation négative de l'ordre de 1 à 3 kV d'une électrode (cible) en présence d'une atmosphère raréfiée d'Argon, à une pression d'environ 1 à 10 Pa selon la taille du réacteur, conduit à l'établissement d'une décharge électrique entre la cible et le réacteur relié à la masse qui joue alors le rôle d'anode. Un plasma froid s'établit alors, composé d'électrons, d'ions  $Ar^+$  et de photons. Sous l'effet du champ électrique, les ions argon sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent une énergie cinétique qu'ils libèrent en impactant sur la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'un atome métallique, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion neutralisé par transfert de charge, ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge, et l'ionisation des atomes d'Ar résiduels.

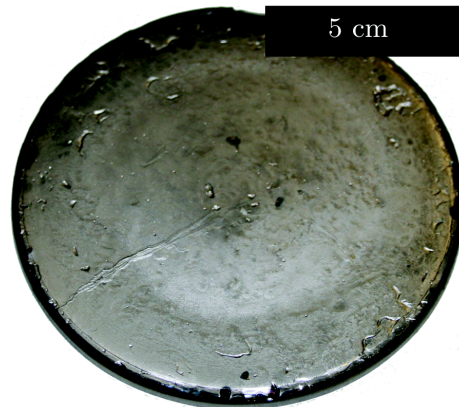


**Figure 2.10** – Schéma d'un montage d'un dispositif magnétron de géométrie plane (source : PTA).

Le recours à la pulvérisation cathodique magnétron permet d'augmenter la capacité



ionique au voisinage de la cible. Le dispositif magnétron comme sur la figure 2.10, constitué d'aimants, crée un champ magnétique à la surface de la cible qui permet de piéger les électrons secondaires et augmente leur capacité d'ionisation. On peut alors envisager de réduire la pression de travail (Ar) qui entraîne également une meilleure qualité des dépôts par une diminution de la contamination d'Ar. Le bâti en service à la PTA utilise une géométrie dite "magnetron plane". Une des conséquences de ce dispositif est l'érosion de la cible selon une couronne comme le montre la photo 2.11



**Figure 2.11** – Vue de la cible de ZrNi après plusieurs dépôts ou l'on voit l'anneau d'érosion dû au dispositif magnétron.

Enfin, l'utilisation d'un générateur radiofréquence permet de minimiser la charge des surfaces, notamment celle de la cible qui se charge positivement. Lors de l'arrêt de la décharge, en fait une inversion de la polarité, les électrons neutralisent les charges positives de surfaces.

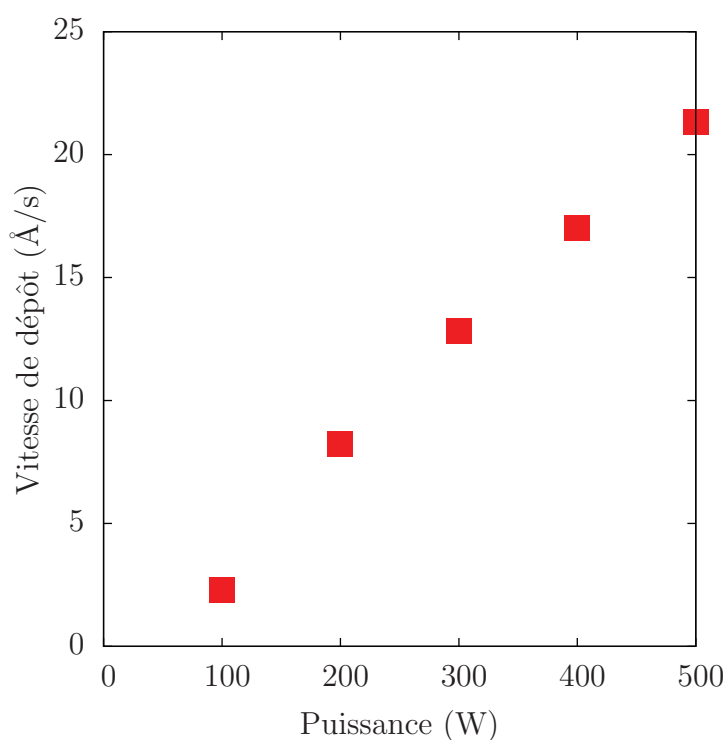
## 2.2 Dépôts des films minces amorphes

Le bâti Alliance Concept AC 450 MS-PVD apporte un bon compromis entre la simplicité de la gestion des dépôts et les paramètres ajustables (le principe de fonctionnement est décrit au paragraphe 2.1.4). On distingue ainsi la distance à la cible, paramètre peu facilement modifiable, car il implique d'intervenir directement dans la chambre de pulvérisation alors à l'air libre. Les paramètres de courant et de tension DC-bias sont pilotés par le choix de la puissance du générateur. On ne peut intervenir séparément sur l'un ou l'autre. Parmi les paramètres facilement modifiables figurent la pression limite de vide, la pression de travail et le temps de déposition. Afin de découpler les influences des paramètres et d'identifier les conditions optimales, des dépôts préliminaires ont été réalisés sur des morceaux de silicium comportant des motifs en résine. La dissolution de cette résine enlève le film amorphe sur ces zones là et permet alors la mesure de l'épaisseur

du film. D'autres paramètres de sortie sont étudiés dans le reste de cette section ainsi que dans la section suivante dédiée aux aspects structuraux des films.

### 2.2.1 Détermination des paramètres de déposition

La vitesse de déposition est tracée sur la figure 2.12 en fonction de la puissance du générateur RF. La vitesse de dépôt est proportionnelle à la puissance. On peut remarquer par extrapolation qu'une puissance trop faible ne permettrait pas d'obtenir un dépôt. Ceci est dû en partie à la puissance minimale nécessaire à la création du plasma entre la cible et le substrat. A partir de ces premières valeurs de vitesses, les temps de dépôts par rapport aux épaisseurs souhaitées peuvent être calculées. Le tableau 2.1 présente les temps nécessaires pour obtenir un film de  $2\ \mu\text{m}$  en fonction des puissances de déposition.



**Figure 2.12** – Vitesse de déposition en fonction de la puissance du générateur RF.

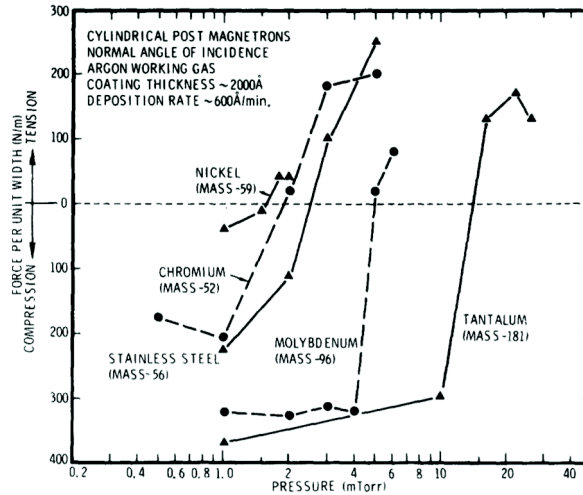
Puissance (W)	100	200	300	400	500
Temps de dépôt	2h26'	40'	25'	19'	15'

**Table 2.1** – Temps de déposition en fonction de la puissance pour une épaisseur de  $2\ \mu\text{m}$ .

Le temps de dépôt à 100 W de 2h26' est prohibitif par rapport aux autres puissances qui permettent d'obtenir des temps raisonnables de dépôt. Si les temps correspondant aux puissances les plus élevées sont attractifs, l'élévation de la température de la cible



même sur un temps court pourrait gêner l'amorphisation du dépôt et conduire également à solliciter la cible trop brutalement. La pression limite du vide est fixée à  $5.10^{-7}$  mbar qui représente un bon compromis entre un vide suffisamment poussé et un temps de pompage relativement court.

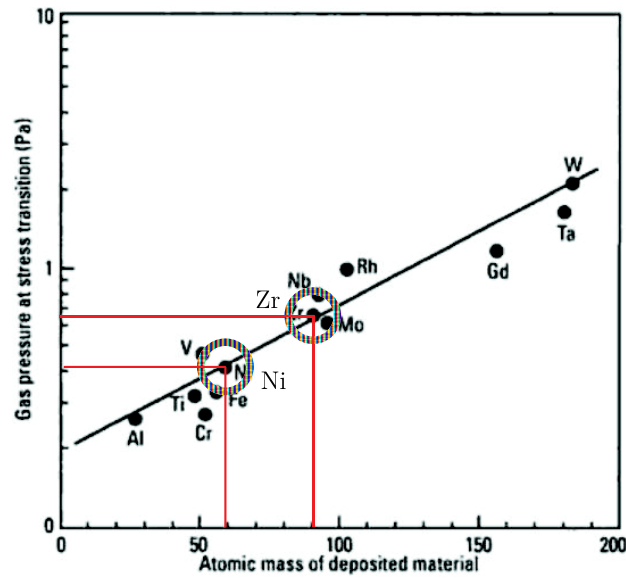


**Figure 2.13** – Variation des contraintes internes en fonction de la pression d'argon pour des éléments atomiques différents [Thornton and Hoffman, 1989].

La pression de travail d'Argon est choisie de telle sorte que l'on obtienne un amorphe avec le moins de contraintes internes possibles, notamment pour minimiser la déformation des éprouvettes autoportées et les risques de délaminage entre le film et le substrat. Thornton et al. montre sur la figure 2.13 que la contrainte interne dans des films dépend de la pression d'argon et de la nature des éléments déposés [Thornton et al., 1979, Thornton and Hoffman, 1989]. Par exemple, la pression de transition entre des contraintes de compression et de traction pour le nickel se situe près de 1,5 mTorr soit  $0,2.10^{-3}$  mbar.

Freud and Suresh synthétisent les travaux Thornton et al. avec la figure 2.14. Le zirconium voit ses contraintes internes s'annuler pour une pression de 0,5 Pa et le nickel pour 0,3 Pa soit respectivement  $0,5.10^{-3}$  et  $0,3.10^{-3}$  mbar (contre 0,2 sur la figure 2.13). Une loi de mélange à partir de la composition de la cible et des valeurs des pressions de transition d'argon requise pour annuler les contraintes internes permet d'estimer la pression d'argon autour de  $4,5.10^{-3}$  mbar. Cependant, avoir une forte pression d'Argon va entraîner une diminution de la vitesse de dépôt ainsi qu'une augmentation de la quantité d'Argon piégé dans le film. Finalement, la pression retenue pour les essais préliminaires (et que l'on gardera par la suite) sera de  $3.10^{-3}$  mbar. L'ensemble des paramètres de dépôt finaux, retenus après vérifications de l'amorphisation des films, sont regroupés dans le tableau 2.2.

Les épaisseurs au centre d'une partie des dépôts réalisés au cours de ces travaux de thèse sont reportées en fonction des temps de dépôts en accord avec les conditions du tableau 2.2. La droite en pointillés modélise l'épaisseur en fonction du temps de déposition. Sa pente



**Figure 2.14** – Valeurs de la pression d’argon pour la transition entre des contraintes de compression et de traction en fonction de la masse atomique de différents éléments [Freund and Suresh, 2004].

Distance de travail (cm)	7
Vide limite (mbar)	$5.10^{-7}$
Pression d’Argon (mbar)	$3.10^{-3}$
Puissance (W)	300
Temps de pré-dépôt (min)	3
Temps de déposition	variable

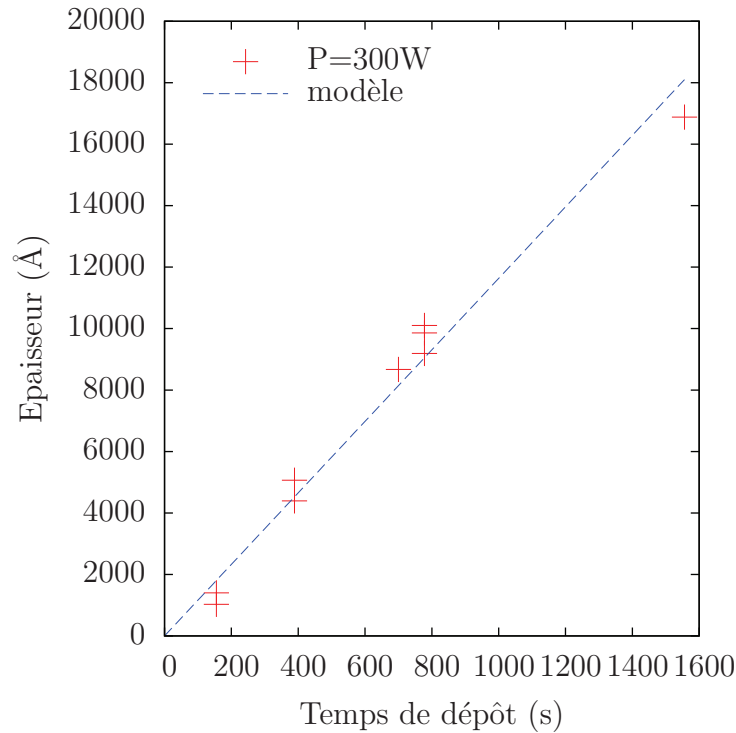
**Table 2.2** – Paramètres de déposition utilisés sur l’AC450.

donne une vitesse de dépôt de  $12 \text{ Å.s}^{-1}$ . Cette valeur a permis par la suite de réaliser des dépôts d’épaisseurs contrôlées en ajustant les temps de dépôt.

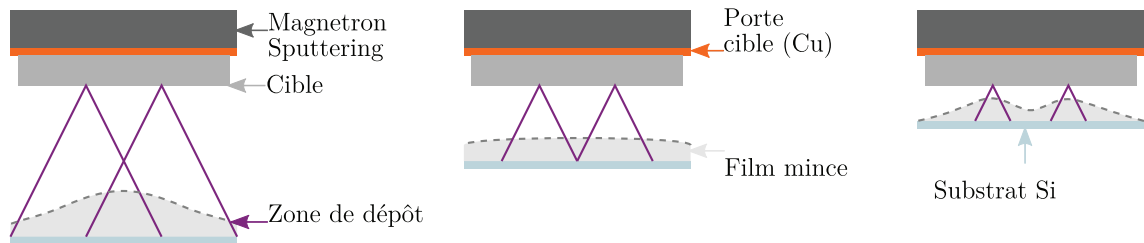
### 2.2.2 Variations des épaisseurs

L’épaisseur des films n’est pas constante selon le diamètre du wafer. Le profil est principalement dicté par la distance à la cible. Sur la figure 2.16 est schématisée l’allure de l’épaisseur du film en fonction de la distance cible/substrat. A grande distance, le profil présente un maximum au centre, lieu du recouvrement des deux cônes d’évaporation principaux dûs au générateur magnétron. A moyenne distance, l’épaisseur est homogène et correspond à la position où les cônes ne se recouvrent pas. A faible distance, le dépôt présente une épaisseur maximale sous forme d’anneau.

Pour les dépôts, la cible a été placée à 7 cm de la position des substrats. Dans le cas des films minces destinés à la réalisation d’éprouvettes de flexion, les ouvertures laissées par le lift off dans le dépôt permettent d’obtenir une succession de mesures d’épaisseur



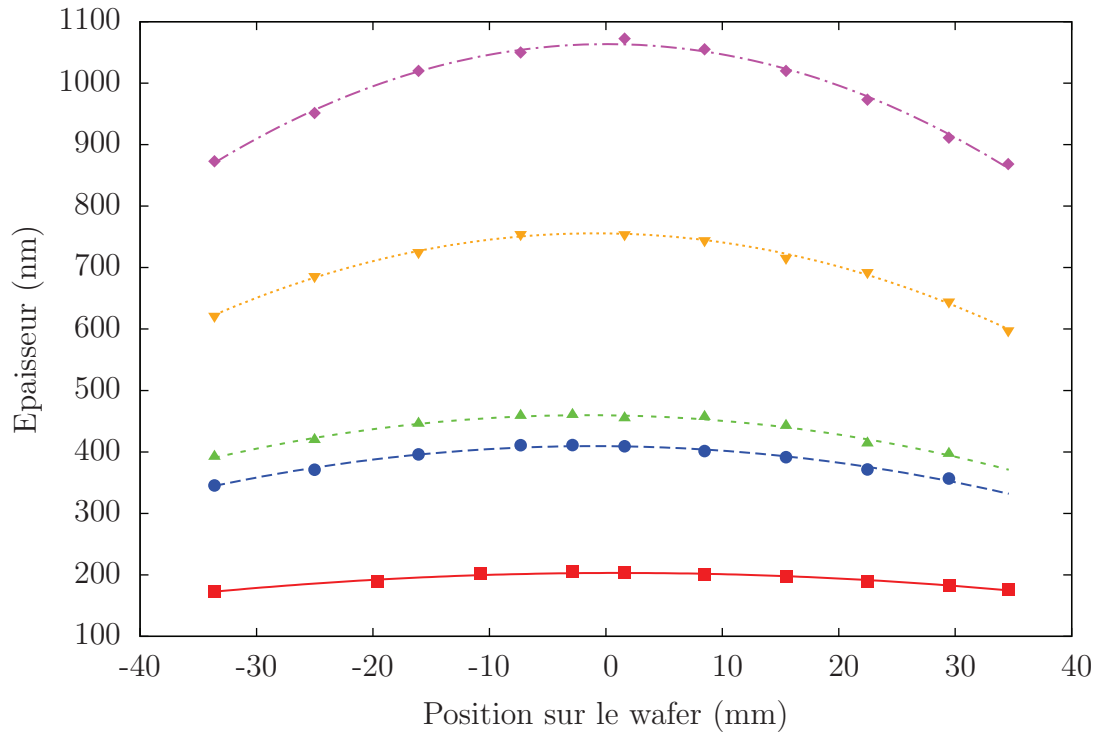
**Figure 2.15** – Variation de l'épaisseur des films mesurée au profilomètre Dektak en fonction du temps de déposition pour une puissance de 300 W. La vitesse de déposition de  $12 \text{ Å.s}^{-1}$  à 300 W est définie par la pente du modèle linéaire représenté par la droite en pointillés.



**Figure 2.16** – Evolution de l'allure du film en fonction de la distance substrat/cible.

au profilomètre Dektak sur tout le diamètre des plaques, la position des mesures étant parfaitement déterminée par le dessin du masque. Les profils d'épaisseurs des dépôts de la figure 2.17 ont ainsi été obtenus en fonction de la position sur le diamètre du wafer. Chaque point correspond à une moyenne de trois mesures situées sur un intervalle de  $5 \mu\text{m}$  près d'une éprouvette parfaitement localisée. Les courbes reliant les points sont des modélisations par une équation du second degré des profils mesurés. Du fait de la parfaite symétrie des profils par rapport au centre des wafers, on peut conclure que les différents dépôts ont une symétrie de révolution par rapport au centre du wafer. La forme des profils laisse à penser que la configuration des dépôts à 7 cm se situe entre les configurations à grande et moyenne distance. Afin d'obtenir un profil plus homogène sur l'épaisseur, il

serait possible de rapprocher la cible du substrat.



**Figure 2.17** – Mesures au profilomètre des épaisseurs des films minces selon le diamètre des wafers (points) et courbes des équations quadratiques modélisant les profils (lignes).

Ces mesures vont permettre deux types d'évaluation à l'avenir :

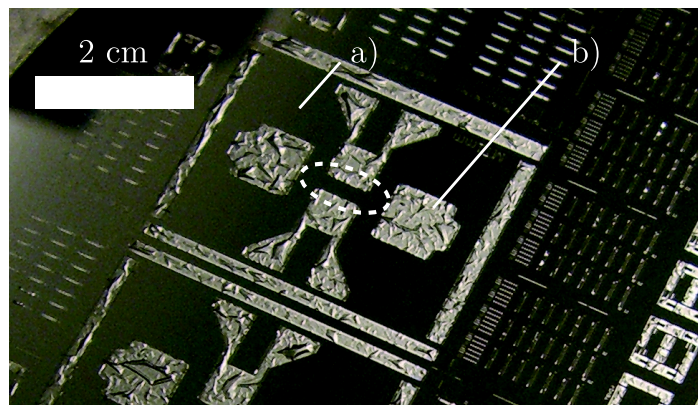
- Du fait de la symétrie de révolution et des profils d'épaisseurs bien définis, il est possible de calculer l'épaisseur de n'importe quelle éprouvette sur toute la surface du wafer, sous réserve de connaître la distance entre sa position et le centre du dépôt. Pour faciliter les mesures ultérieures, il importe lors de l'étape de lithographie de bien centrer le masque sur la plaque afin que les centres des dépôts et des plaques soient confondus. Des mesures d'épaisseurs en différents points des wafers ont permis d'estimer une erreur absolue variant de  $\pm 2$  nm pour les films de 200 nm à  $\pm 15$  nm pour les plus épais (au dessus de 1000nm).
- Le second intérêt de la connaissance de la forme des profils d'épaisseurs à partir des dépôts pour les essais de flexion est de pouvoir estimer avec une bonne précision les épaisseurs en différents points pour des dépôts dits "pleine plaque". A partir des modélisations des profils, on observe une évolution linéaire des coefficients de l'équation quadratique en fonction de l'épaisseur. Il est alors possible de prédire les valeurs des coefficients quelque soit l'épaisseur des films minces. Dès lors, la connaissance de l'épaisseur des films à une distance connue du centre des plaques

permet de définir l'épaisseur en tout point. Ainsi, on obtient des erreurs absolues de  $\pm 5$  nm pour les films les plus minces pouvant aller jusqu'à  $\pm 30$  nm pour les films de plus de 1000 nm, incertitudes évaluées au MEB-FEG sur des coupes de films minces clivés. À noter que cette erreur est plus importante car les calculs sont faits à partir d'une mesure d'épaisseur à environ 5 mm du bord du wafer, introduisant des incertitudes sur la position sur le diamètre ainsi que sur la détermination des épaisseurs en bord de plaque, plus sensible aux incertitudes de mesures.

Ainsi, toutes les épaisseurs des films dits "ouverts", avec des motifs en résine, ou "pleine plaque", c'est à dire sans motif, sont connues avec une bonne précision. La connaissance des épaisseurs au centre des pleines plaques permet par la suite de déterminer avec une bonne précision les contraintes internes des films et d'avoir une bonne estimation de l'épaisseur sur des surfaces précises, notamment pour les échantillons clivés qui seront utilisés en nano indentation.

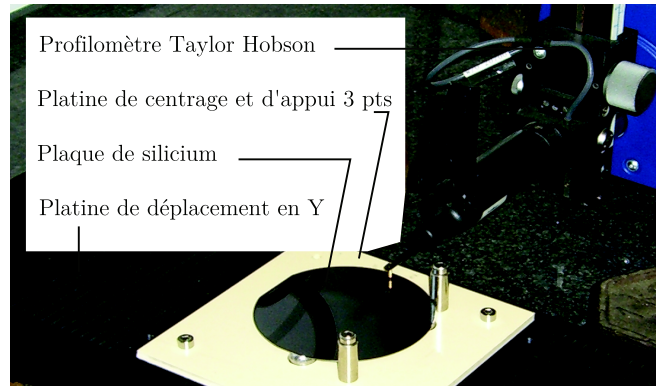
### 2.2.3 Contraintes internes

Une observation à l'oeil des films pleine plaque ne révèle rien en sortie de machine de pulvérisation, le film présentant un effet miroir parfait. En revanche, des cloques sont clairement visibles sur les zones des films comportant des motifs en résine comme en témoigne la figure 2.18. Ces cloques sont le résultat de contrainte interne de compression. Elles peuvent devenir gênantes notamment lorsque les surfaces de résine sont importantes. Les cloques sont alors d'autant plus grosses et peuvent parfois déformer le film au niveau de la poutre en contact avec le silicium par une localisation des contraintes près des surfaces utiles du film.



**Figure 2.18** – Observation de l'état d'un film de verre métallique après dépôt. La zone a) parfaitement lisse correspond au film mince sur le silicium, et la zone b) correspond au film mince sur de la résine. On observe des cloques résultantes des contraintes de compression sur les zones comprenant de la résine. La zone délimitée par les pointillés montre la zone utile d'une éprouvette de traction qui pourrait être sensible à ces cloques.

Sous l'influence des contraintes internes du films, les wafers peuvent se courber. Il est donc possible de remonter à leur valeur via la mesure des profils avant et après dépôt des films minces. Les profils sont obtenus à l'aide d'un profilomètre Taylor Hobson et des platines selon le montage de la figure 2.19. Le wafer est placé sur 3 billes en acier afin d'assurer un appui isostatique. Des plots verticaux assurent le centrage par rapport aux billes. Puis, à l'aide d'une équerre spéciale, l'un des bords droits définissant les orientations de la plaque de silicium est placé parallèlement à l'axe de déplacement X du profilomètre. Enfin le centre de la plaque est aligné sur le profilomètre avec la platine de déplacement en Y. Le déplacement de la pointe est assuré par le profilomètre selon l'axe X une fois le contact effectué. On obtient alors un profil en Z définissant la courbure du wafer.



**Figure 2.19** – Dispositif de mesure des profils des wafers pour déterminer les contraintes internes.

La contrainte interne du film  $\sigma_f$  est alors calculée à partir de la formule de Stoney définie par l'équation 2.1 [Ohring, 2002].

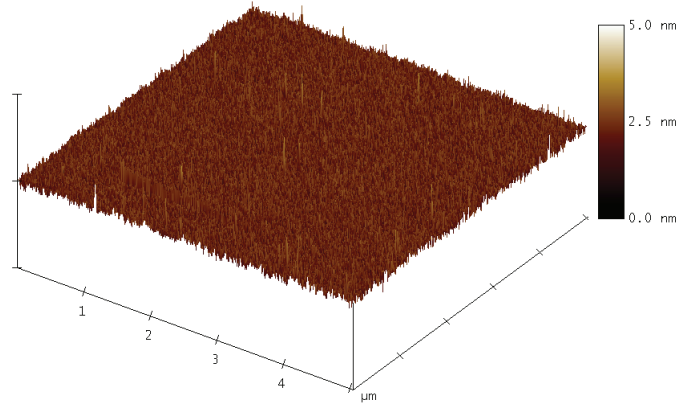
$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{6R(1 - \nu_s) \cdot d_f} \quad (2.1)$$

avec  $E_s$  le module d'Young du substrat,  $d_s$  son épaisseur,  $\nu_s$  son coefficient de poisson,  $d_f$  l'épaisseur du film mince et  $R$  le rayon de courbure de la plaque après dépôt. Les plaques de silicium n'étant pas parfaites, le rayon de courbure est déterminé par la différence des profils des plaques avant et après dépôts pour ne tenir compte que de la courbure due au film mince.

Les contraintes internes de compression ainsi calculées valent  $30 \text{ MPa} \pm 10 \text{ MPa}$ . Ces contraintes sont suffisamment faibles pour ne pas avoir d'influence sur les films minces, notamment dans le cas d'éprouvettes relâchées comme des poutres encastrees. A noter comme cela a été vu au paragraphe 2.2.1 précédent, qu'il serait possible de diminuer les contraintes internes du films en augmentant légèrement la pression de travail d'argon.

### 2.2.4 Rugosité

La rugosité  $R_{RMS}$  (écart type ou rugosité quadratique) des films minces a été mesurée avec un AFM sur des surfaces de  $25 \mu m^2$  d'échantillons clivés. Une image 3D de la surface d'une éprouvette d'un film de 770 nm déposé à 300 W est visible sur la figure 2.20. La rugosité  $R_{RMS}$  vaut  $0,17 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ . Le tableau 2.3 rapporte les valeurs des rugosités mesurées pour différentes puissances de déposition (100, 200, 300, 400, 500 W). La puissance ne fait pas varier la rugosité de façon significative, qui reste dans une gamme de quelques épaisseurs atomiques. De plus, des mesures de rugosité après attaque chimique au TMAH à 10% à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1 heure ne révèlent pas non plus de variation significative ni de trace de piqure, témoignant ainsi de la sélectivité du TMAH entre le verre métallique (qui n'est pas attaqué) et le silicium (qui est attaqué).



**Figure 2.20** – Image AFM en 3D de la surface d'un film mince amorphe de 770nm déposé à 300W présentant une rugosité RMS de  $0,25 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$

Puissance (W)	100	200	300	400	500(★)
Epaisseur (nm)	220	660	770	2000	850
Surface ( $\mu m^2$ )	5*5	5*5	5*5	5*5	3.5*2.5
$R_{RMS}(nm)$	0,17	0,18	0,17	0,25	0,24

**Table 2.3** – Valeurs de la rugosité des films minces amorphes en fonction de la puissance de dépôt. (★)La rugosité  $R_{RMS}$  du film déposé à 500W a été mesurée sur un échantillon après une attaque TMAH à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1h. La surface de mesure est réduite du fait d'impuretés résiduelles sur la surface suite à l'attaque.

Pour comparaison, des films de silice amorphe déposés par magnetron sputtering voient leur rugosité  $R_{RMS}$  augmenter linéairement de 0,2 à 2 nm pour des films variant de 10 à 1000 nm [Elsholz et al., 2005]. Dans notre cas, la rugosité n'évolue pas avec l'épaisseur du film déposé et ce pour des gammes d'épaisseurs identiques. Dans le même ordre d'idée, la rugosité de film d'aluminium polycristallin peuvent présenter des rugosités de 7 à 12 nm selon les conditions de dépôt [Zhang et al., 2005] alors que la puissance de dépôt n'a



apparemment pas d'influence sur la rugosité des films. Dans le cas des matériaux cristallins, la rugosité est imposée par la taille des grains, elle-même dictée par l'épaisseur des films minces. Plus l'épaisseur augmente, plus les grains sont gros, et les joints entre les grains profonds.

A noter que l'état de surface des films amorphes est obtenue sans traitement mécanique ou thermique ultérieure, qui peuvent dans certains cas lisser la rugosité de films cristallins.

### 2.2.5 Masse volumique

Du fait de la difficulté de mesurer une masse volumique d'un film libre, la masse volumique  $\rho$  a été estimée à partir d'un échantillon de la cible cristallisée brute de fonderie selon la méthode de la poussée d'Archimède, et vaut 7030 kg/m<sup>3</sup>. La variation de masse volumique entre un matériau cristallin et son équivalent amorphe est de l'ordre de quelques %. Par ailleurs, une densité de 7,03 a été mesurée pour des rubans Zr<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> par Ichitsubo [Ichitsubo et al., 2005]. Par conséquent, la densité retenue par la suite sera 7030 kg/m<sup>3</sup> avec une incertitude estimée de 100 kg/m<sup>3</sup>.

## 2.3 Caractérisation structurale

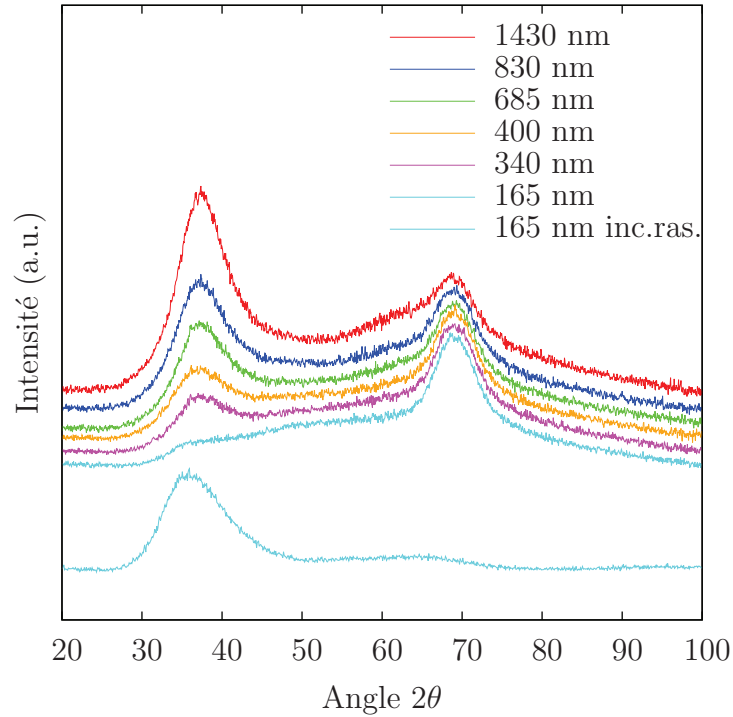
### 2.3.1 Evaluations de l'amorphisation par DRX

Les mesures de diffractions aux rayons X ont été effectuées au Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) sur un diffractomètre Siemens D5000 X'PERT', avec un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$  et une anode en cuivre (raie Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15402$  nm). La figure 2.21 montre l'intensité des spectres de diffraction obtenus pour des épaisseurs de verre métallique variables. Les courbes sont décalées en ordonnée afin de clarifier la lecture. Les six courbes du haut correspondent à des mesures de DRX classique.

Si l'on excepte le film de 165 nm, toutes ces courbes présentent une bosse entre 30° et 45°. Cette bosse est caractéristique du caractère amorphe des films. L'intensité relative de cette première bosse diminue avec l'épaisseur, ce qui traduit la perte progressive du signal diffracté du fait de la grande finesse des films. A l'inverse, la seconde bosse vers 67° est parfaitement visible sur chaque courbe et augmente lorsque l'épaisseur des films diminue. Il s'agit de la raie caractéristique du silicium monocristallin (100). Si l'on s'intéresse aux films de 1430 nm et 830 nm, on peut remarquer que la bosse du silicium est précédée par une troisième bosse qui débute entre 55° et 60°. Elle correspond à la seconde bosse des amorphes classiquement observée sur les BMG. Dans le cas des films les plus minces, cette bosse est masquée par l'intensité du pic du silicium.

La difficulté de conclure quand à l'amorphisation du film le plus mince a conduit à effectuer une mesure en incidence rasante. La courbe résultante est celle figurant en bas de





**Figure 2.21** – Courbes DRX des films minces de 165, 343, 400, 685, 829, 1434 nm. On notera la présence vers  $67^\circ$  du pic du silicium. La courbe la plus basse correspond à une mesure en incidence rasante afin d'éviter de voir la raie du Silicium pour le film le plus mince, montrant que chaque film est bien amorphe.

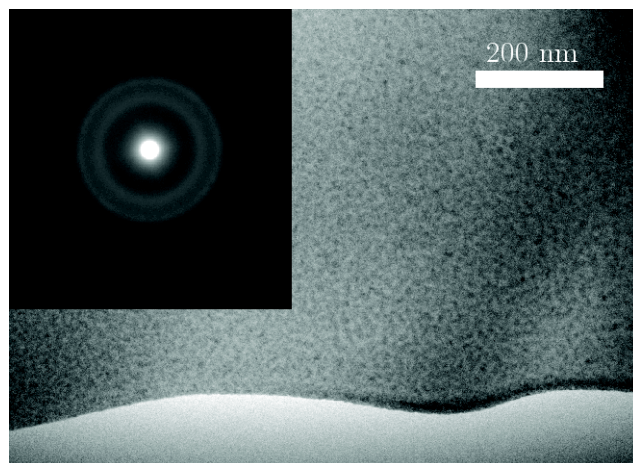
la figure 2.21. Avec cette méthode, on analyse la couche mince en prenant soin d'éviter de collecter les rayons diffractés par le réseau cristallin du silicium. Ainsi, on peut observer nettement la première bosse de l'amorphe entre  $30^\circ$  et  $45^\circ$  qui correspond aux valeurs des films les plus épais.

### 2.3.2 Observation de la stucture au MET

Des observations au MET ont été réalisées par Frédéric Mompiau au CEMES à Toulouse. Les observations ont été réalisées soit sur des films minces relâchés soit sur des films sur silicium. Les films relâchés ne nécessitent pas de préparation préliminaire. En revanche, les films sur silicium ont d'abord été clivés en deux puis collés face à face. Ils ont ensuite été polis grossièrement afin d'obtenir une lame mince dans un plan perpendiculaire à la surface des échantillons. Dans les deux cas, la préparation finale des éprouvettes a consisté en un polissage ionique à 3kV refroidi à l'azote liquide qui permet de minimiser l'implantation d'ions et de limiter l'échauffement sur les parties les plus minces. Les observations ont ensuite été réalisées à 300 kV.

La figure 2.22 prise au MET montre la structure d'un film mince de 850 nm relâché.

L'insert contient le cliché de diffraction correspondant. A ce grossissement, la structure ne présente pas d'organisation particulière et les anneaux de diffraction confirment le caractère amorphe de l'échantillon à une échelle plus fine que ne le permet les mesures DRX.



**Figure 2.22** – Observation MET d'un film de 850 nm d'épaisseur et cliché de diffraction en insert montrant la bonne amorphisation du film mince.

### 2.3.3 Températures caractéristiques

La difficulté d'obtenir des mesures de DSC valables à partir des films minces ne nous à pas permis d'extraire des valeurs exploitables quant à nos films minces. Ainsi, cette partie repose principalement sur les mesures issues de la bibliographie. Toutes les valeurs obtenues concernent des rubans amorphes de composition  $Zr_{66,7}Ni_{33,3}$ . Les températures de transition vitreuse alors mesurées sont de  $333^{\circ}C$  [Wang et al., 2011] et  $394^{\circ}C$  [Liu et al., 2009] pour  $10^{\circ}C/min$ ,  $390^{\circ}C$  [Li et al., 2009] à  $40^{\circ}C/min$ , et  $360^{\circ}C$  pour  $30^{\circ}C/min$  [Wang et al., 2011]. Cependant, il est important de noter que des études ne notent pas de  $T_g$ , probablement du à l'impossibilité de le détecter sur les courbes de DSC [Mao, 1996, Nagase et al., 2007, Liu and Zhang, 2001].

On en déduit que la détermination de  $T_g$  n'est pas simple, même sur des rubans. Si les rubans sont bien amorphes, la difficulté de déterminer  $T_g$  peut signifier que le domaine de liquide surfondu est très faible, avec parfois  $T_g$  confondu avec  $T_x$ . Une des explications que l'on peut émettre quant à la dispersion des  $T_g$  relevées et ce même pour des vitesses de montée en température identiques est la différence de protocole expérimental dans l'élaboration des verres.

Une étude portant sur des rubans  $Zr_{70}Ni_{30}$  confirme la faible stabilité de cette base. Ichitsubo et al montrent ainsi que le  $T_g$  n'est détectée qu'à partir d'une vitesse de montée en température de  $200^{\circ}C/min$  et vaut environ  $380^{\circ}C$  et  $T_x$  environ  $395^{\circ}C$  pour cette vitesse

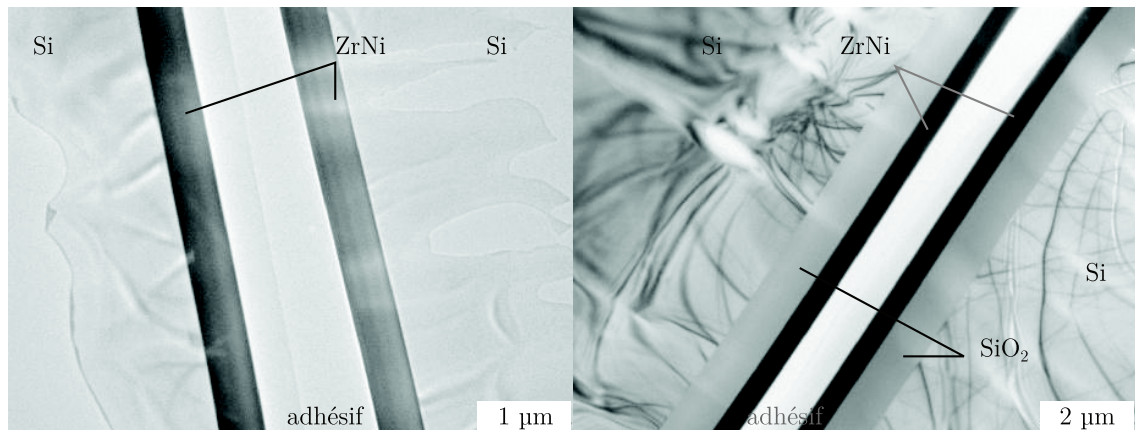
de rampe de température [Ichitsubo et al., 2005].

#### 2.3.4 Compositions des films minces

Le tableau 2.4 récapitule les pourcentages atomiques des espèces mesurées à l'EDX-MEB. Les pourcentages atomiques de Zr et Ni sont inférieurs à ceux attendus vis à vis de la composition du fait de la présence inattendue d'impuretés. Une des raisons qui pourrait expliquer la présence d'indium est son utilisation pour le brasage de la cible sur la plaque de cuivre tandis que l'aluminium peut provenir du bâti de pulvérisation. Si l'on écarte la présence des impuretés, les pourcentages atomiques corrigés de Zr et Ni seraient respectivement de 68,8% et 31,2 %. Ces valeurs correspondent aux valeurs attendues, en accord avec les taux de pulvérisation des constituants de la cible.

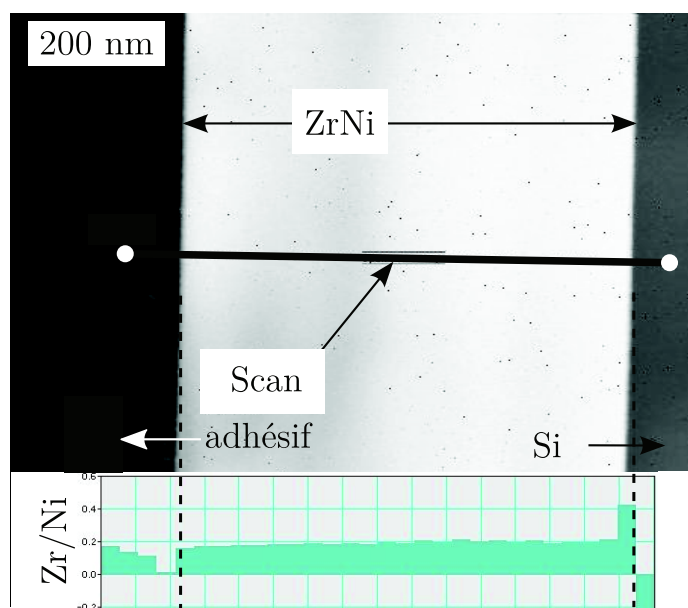
Eléments	Zr	Ni	Al	In	Autres
% atomique	63	29	3,3	3	1,7

**Table 2.4** – Composition du film de 850 nm en EDX au MEB



**Figure 2.23** – Coupes transverses de deux échantillons de film mince de 500 nm d'épaisseur collés face à face. À gauche sur silicium et oxyde natif, et à droite sur un film mince de 1 µm de  $\text{SiO}_2$  déposé par MS-PVD (bâti AC 450nm).

Comme lors des observations au MET, des coupes transverses sur des films minces de 500 nm ont été réalisées afin de vérifier la composition des films dans l'épaisseur et vérifier s'il existe des phénomènes de diffusion. Sur la figure 2.23, un des films a été déposé directement sur un substrat de silicium avec oxyde natif, tandis que le second a été déposé sur une couche de  $\text{SiO}_2$  déposé par MS-PVD dans le même bâti de dépôt que les films minces ZrNi. On peut voir sur ces images la couche d'adhésif entre les deux films ZrNi collés face à face. On retrouve les substrats de silicium et la couche de silice dans le cas du second film. La raison de la présence de la couche d'oxyde était de vérifier l'influence d'une couche d'arrêt plus dense qui aurait pu limiter les phénomènes de diffusion.



**Figure 2.24** – Profil des rapports de concentration  $Zr/Ni$  dans un film mince  $ZrNi$  de 500 nm sans  $SiO_2$  à gauche et position du scan correspondant à droite.

Le profil visible sur la courbe 2.24 montre que le rapport des éléments  $Zr/Ni$  est constant le long du scan, réalisé sur le film sans silice. Une évolution similaire a été obtenue pour le film sur couche de silice. On observe de légères variations des rapports aux interfaces, vraisemblablement des artefacts de mesure. Ainsi, ces profils confirment que la composition ne change pas dans l'épaisseur. De plus, aucune diffusion n'est perceptible ici quelque soit le substrat, sur Si seul ou sur Silice.

## Résumé

Ce chapitre a montré les considérations dont nous avons tenu compte pour l'élaboration de films minces amorphes (TFMG) ainsi que les premiers résultats de caractérisations.

- La volonté d'obtenir des verres métalliques amorphes dépend de nombreux paramètres de déposition dans le cas des procédés de pulvérisation et notamment de la composition du film. Des considérations physico-chimiques ont mis en évidence les risques d'une oxydation des films minces et leurs conséquences avec notamment l'existence de gradient de contraintes qui peuvent déformer les films minces. Une étude bibliographique a permis de proposer l'élaboration de films minces tenant compte de ces différents aspects dans la réalisation de la cible.
- Le dépôt de film minces d'épaisseurs allant de 100 à 2000 nm a été un succès. Ces films ont été caractérisés vis à vis du procédé d'élaboration par Magnetron Sputtering Physical Vapor Deposition (MS-PVD). La composition des films est homogène dans l'épaisseur. Elle est proche de la composition attendue ( $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ ) et vaut  $\text{Zr}_{68.8}\text{Ni}_{31.2}$ . Aucune diffusion n'a été notée sur leurs profils, que ce soit avec la surface à l'air, ou la face en contact avec le silicium ou un oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ .
- La rugosité présente une valeur de quelques dizaines d'angström, ce qui est remarquable pour des dépôts sans traitement particulier, quelque soit l'épaisseur et quelque soit la puissance de dépôt. Des solutions ont été envisagées afin d'obtenir des films avec des propriétés variables en fonction des paramètres de déposition, notamment en terme d'épaisseur, de contraintes internes et de vitesses de déposition. Avec les conditions de dépôt fixées, des contraintes internes résiduelles de 30 MPa sont relevées dans les films minces. Celles-ci se traduisent notamment par l'apparition de cloques sur des zones de résine, mais elles ne semblent pas affecter de manière significative les films sur silicium, ce qui démontre par ailleurs une bonne adhésion.
- Enfin la caractérisation structurale en DRX et au TEM a démontré le caractère amorphe pour tous les films. La composition a également été étudiée selon l'épaisseur des films et les résultats ne montrent aucune hétérogénéité dans les films, et ce quelque soit la surface considérée, à l'air ou en contact avec le silicium.

## CHAPITRE 3

---

### Développements expérimentaux

L'une des originalités de ces travaux de thèse repose sur l'utilisation importante des techniques issues de la microélectronique pour ce qui est de l'élaboration des films minces amorphes en tant que matériau d'une part, et des différentes formes d'échantillons pour les essais mécaniques d'autre part.

La suite de ce chapitre est divisée en trois sections :

- La première section présente les techniques conventionnelles utilisées en microélectronique comme le spin coating, la lithographie, le lift off ou encore la gravure du silicium. Une attention particulière a été apportée à cette dernière composante, du choix des substrats de silicium à la réalisation de simulation, car c'est elle qui va permettre d'obtenir des éprouvettes de verres métalliques relâchées.
- Dans la seconde section sont détaillées les géométries des éprouvettes d'essais mécaniques selon les modes de sollicitations (traction, flexion) et les outils à notre disposition (dispositif de traction sous MEB et sous MET, nano indenteur pour des essais de flexion).
- La dernière section décrit les systèmes expérimentaux, parfois classiques, mais utilisés ici de manières non usuelles. Une machine de traction pour essais in situ sous MEB est décrite. Des mesures diffusion Brillouin ont été effectuées pour déterminer les constantes élastiques des films tout en s'affranchissant de l'influence du substrat. Enfin, des nano indenteurs ont été utilisés à la fois pour des essais classiques de nano indentation , mais également comme machine d'essai mécanique en flexion.

## 3.1 Techniques de microélectronique

L'élaboration d'éprouvettes d'essais mécaniques en films minces peut être grandement simplifiée par le recours aux techniques issues de la microélectronique et de l'industrie des semi-conducteurs. Fabriquer une série d'éprouvettes peut se faire en 4 à 5 étapes, mais peut aussi regrouper plusieurs dizaines d'étapes selon le niveau de complexité du système voulu. Les étapes utilisées dans cette thèse sont décrites dans la suite de ce chapitre, du choix du substrat de silicium, jusqu'aux éprouvettes relâchées, en passant par leur dimensionnement.

### 3.1.1 Salles blanches

L'élaboration des échantillons en film mince requiert un grand soin du fait de la taille des éléments par rapport à notre environnement. Afin d'éviter d'avoir de la poussière entre le film mince et le substrat par exemple, nous avons recours comme en microélectronique à l'utilisation de salles blanches, également appelé *salle propre*. La Plateforme Technologique

Amont sur le site du Commissariat à l'énergie atomique (CEA) de Grenoble gère une salle de classe 1000<sup>1</sup>.

De nombreux équipements comme des bâtis d'évaporation PVD et CVD (Physical and Chemical Vapor Deposition) sont à disposition ainsi que tous les appareils nécessaires pour effectuer des procédés de lithographie, de mesures d'épaisseurs, d'observations aux microscopes optique et électronique. L'un des points forts de cette salle blanche réside dans l'opportunité d'utiliser des matériaux et des compositions divers, lorsque la microélectronique craint énormément la contamination. Cet aspect exploratoire des recherches offre alors aux scientifiques de domaines variés, la possibilité de réaliser des expérimentations originales en micro et nano sciences telles que la microbiologie, la microélectronique, les MEMS et NEMS (Micro and Nano Electro Mechanical System), la spintronique, etc...

### 3.1.2 Substrat de silicium (100)

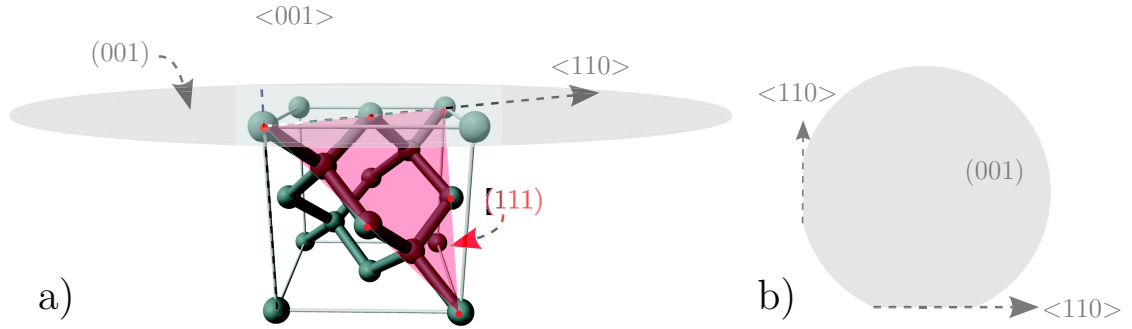
La microélectronique repose massivement sur l'utilisation de silicium monocristallin, choisi pour ses propriétés de semi-conducteur quand il est dopé. Le silicium fait partie des systèmes de type cubique face centrée comme le diamant. Il possède 8 atomes dans ses coins, 6 atomes centrés sur chaque face et 4 atomes dans les lacunes tétraédriques. Les sphères de la figure 3.1 représentent la position des atomes dans la maille. Les points signalent les atomes en contact et la surface (111) le plan de plus grande compacité. Une telle propriété est importante pour choisir l'orientation des plaques par rapport aux attaques chimiques que nous aborderons plus loin dans le paragraphe 3.1.7. La figure 3.2 montre des vues de dessus de certains plans cristallographiques. Le plan (111) est celui qui présente la plus grande compacité. Ces différences de compacité jouent un rôle important dans l'explication des vitesses de gravure, en cela que les plans les moins denses sont gravés plus vite.

Les plaques ou "wafers" de silicium (100) de type P-boron ont été choisis. Leurs méplats ou "flat", qui repèrent l'orientation du cristal, sont orientés selon les axes  $\langle 110 \rangle$  comme sur la figure 3.1.b, qui présente la forme d'une plaque de silicium vue de dessus et les directions cristallographiques  $\langle 110 \rangle$ . Les plans (111) sont donc parallèles à ces axes si l'on se réfère aux figures 3.1 a et b. Pour permettre tous les développements souhaités, deux lots de plaques de silicium ont été choisis : des plaques de 380  $\mu\text{m}$  polies sur une seule face (plaques les plus courantes) et des plaques de 200  $\mu\text{m}$  polies doubles faces pour des gravures faces arrières (voir le paragraphe 3.1.7.3).

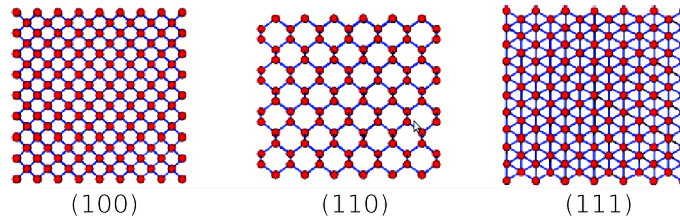
---

1. Ce chiffre signifie qu'il y a moins de 1000 particules dans 30 litres d'air contre 1 000 000 dans l'air extérieur que l'on respire





**Figure 3.1** – a) Structure diamant d'une maille de silicium montrant les directions principales  $\langle 001 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ , les plans principaux  $(001)$  et  $(111)$ . b) Vue de dessus d'un wafer avec ses "flats" selon les directions cristallographiques du silicium.



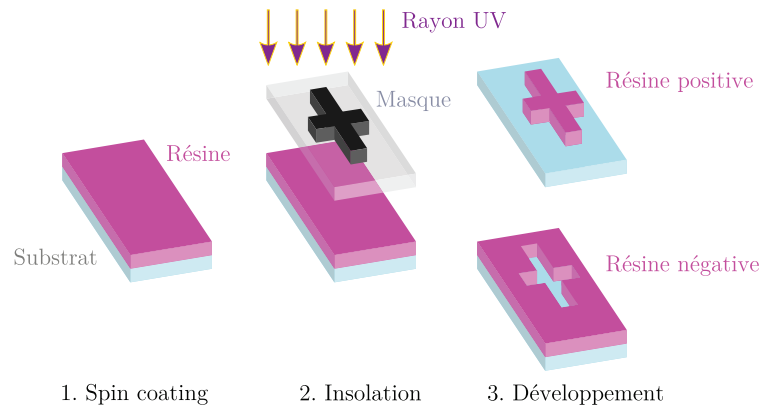
**Figure 3.2** – Vues de différents plans cristallographiques montrant des compacités différentes.

### 3.1.3 Résines

Deux résines ont été utilisées au cours de cette thèse, une résine positive AZ-1512HS et une résine négative AZ-5214E. Ce sont des résines dites *photo-sensibles*. La figure 3.3 montre les résultats d'une exposition à la lumière dans les deux cas. Un cache appelé "masque" (détails au paragraphe 3.1.5) fait office de pochoir pour les rayons ultraviolets. Une résine "positive" est endommagée par les UV et sera dissoute à l'aide d'une base. Une résine négative sera en revanche consolidée par la lumière. A noter qu'il existe des résines positives qui peuvent être transformées en résine négative avec un procédé adapté comme la résine AZ-5214E. Selon les cas, le choix de la résine est dicté par la conception du masque et du motif que l'on souhaite.

Les paramètres d'utilisation sont décrits dans le tableau 3.1 au paragraphe suivant. La résine négative a été utilisée pour la lithographie des faces arrières des wafers pour les gravures faces arrières et la résine positive pour toutes les faces avant.

Du fait de motifs de très petites tailles, un promoteur d'adhérence HMDS a été utilisé afin de pouvoir conserver tous les détails sur les wafers durant le développement et le rinçage.



**Figure 3.3** – Résultats du développement selon le type de résine, positive ou négative, avec un masque "blanc".

### 3.1.4 Spin coating

Le spin coating est un procédé optimisé pour obtenir des couches de résine d'épaisseur homogène sur un wafer. De la résine est déposée à l'aide d'une pipette sur l'ensemble du wafer, clampé par aspiration sur un tourniquet. Les paramètres tels que l'accélération, la vitesse et le temps de rotation sont définis par rapport à l'épaisseur de résine souhaitée, principalement dictée par sa viscosité, et sont résumés dans le tableau 3.1. A noter que les temps d'insolation dépendent de l'épaisseur de la résine et de la longueur d'onde de la lampe de la machine de lithographie. Il convient donc de se référer aux documents spécifiques aux outils à notre disposition.

Résine	HMDS	AZ-1512HS	AZ-5214E
Vitesse de rotation (tour/min)	4000	4000	4000
Temps(min)	1	1	1
Accelération(tour/min <sup>2</sup> )	4000	2000	4000
Température de chauffage (°C)	-	100	100
Temps de chauffe (s)	-	90	90
Temps d'insolation(s)	-	variable	variable
Developpement (s)	-	30	30

**Table 3.1** – Paramètres d'utilisation des résines et du promoteur d'adhérence.

### 3.1.5 Lithographie

Le procédé de lithographie consiste à dessiner un motif dans la couche de résine photo-sensible à l'aide d'une source de lumière et d'un masque selon le principe du pochoir. Un masque se compose d'une partie en quartz parfaitement transparente, et d'une fine couche de chrome, opaque aux rayonnements. Une machine MJB4-UV 365 est utilisée pour l'insolation. La plaque de silicium est alignée sous le masque grâce à des vis micrométriques puis

plaquée contre la face chromée du masque par aspiration sous vide, afin d'obtenir un bon contact. Dans le cas d'un mauvais contact, la diffraction de la lumière engendrée par les bords du motif chromé pourrait diminuer la qualité du motif dans la résine. La meilleure résolution que l'on peut obtenir est de l'ordre du micromètre. Le temps d'exposition est imposé par le type de résine, son épaisseur et la longueur d'onde de l'ampoule utilisée.

Une fois que l'exposition est terminée, la résine est développée, comme en photographie, pour révéler le motif du masque dans la résine. On utilise pour ce faire une solution basique permettant de dissoudre la résine là où elle a été fragilisée.

Comme on l'a vu, il existe des résines négatives et positives dont les résultats sont montrés sur la figure 3.3. De la même façon, il existe des masques blancs et des masques noirs, le second étant le négatif du premier en ce qui concerne la position du chrome. Les combinaisons qui en résultent permettent d'obtenir tous les cas de figures en termes de motifs. Seul le nombre d'étape change, rendant les résines positives plus faciles d'emploi, mais il arrive selon la conception du masque de devoir changer de résine.

### **3.1.6 Lift off**

Après avoir déposé le verre métallique sur l'ensemble du wafer comme on l'a vu au paragraphe 2.1.4, on obtient schématiquement un sandwich silicium/résine /verre métallique par endroit. Le procédé de dépôt ne recouvre pas totalement les bords verticaux de la résine. Elle peut alors être dissoute dans un bain d'acétone soumis à des ultrasons pour accélérer le procédé. Ceci permet de désolidariser le film mince au dessus d'elle et de faire apparaître le motif qu'elle avait dans le film posé sur le silicium.

### **3.1.7 Gravure du silicium**

Les échantillons libres sont plus intéressants pour les essais mécaniques que les échantillons contraints dans le sens où le substrat n'a pas d'influence sur le comportement mécanique. Dans les paragraphes suivants, une technique de gravure chimique par voie humide pour les échantillons de flexion, et un procédé DRIE pour Deep Reactive Ion Etching pour les échantillons de traction sont décrits. Dans cette partie, nous utilisons le terme de masque pour toute partie protégeant le silicium de la gravure. Dans le cas des présents travaux, il s'agit en général de la couche de verre métallique avec le TMAH ou de résine pour la DRIE.

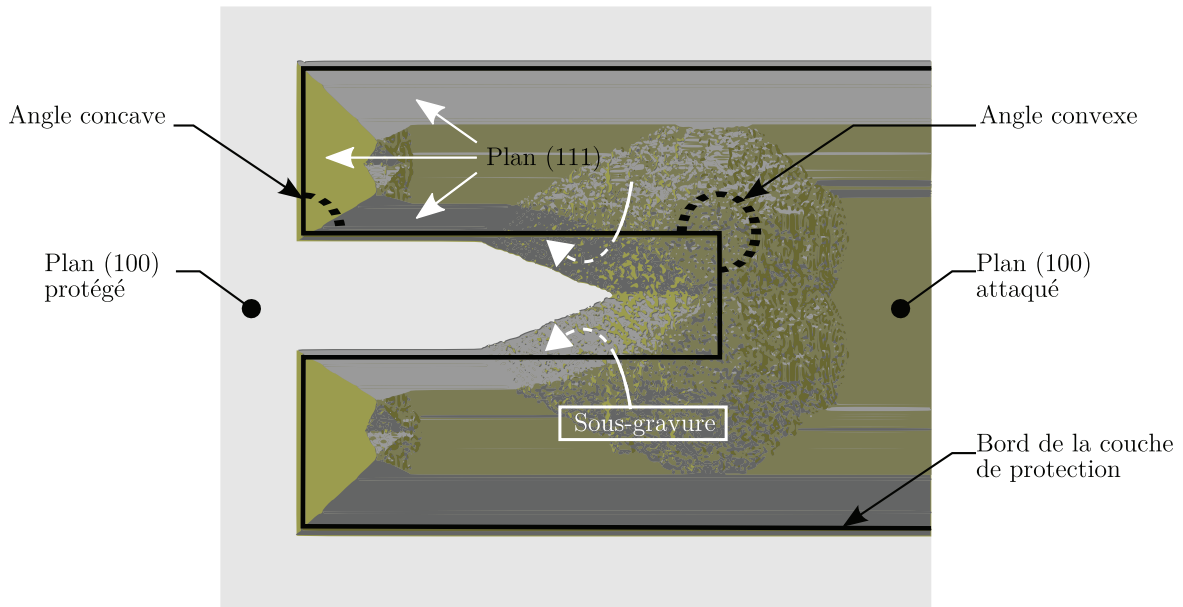
#### **3.1.7.1 Gravure chimique au TMAH en voie humide.**

La gravure chimique en voie humide est réalisée avec du Tetraméthylamonium hydroxide (TMAH). Il s'agit d'une gravure fortement anisotrope sur le silicium monocristallin. Cela signifie que la vitesse de gravure sur le substrat est différente selon les orientations

cristallographiques des plans attaqués. De plus, le TMAH présente une bonne sélectivité entre les films ZrNi amorphes et le silicium. Les paramètres de gravure figurent dans le tableau 3.2 [Safi, 2007].

Température thermostatée	80°C
Concentration de la solution de TMAH	10%
Temps de gravure	variable
Plan cristallographique	Vitesse de gravure ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
{100}	1.46
{111}	0.12
{110}	3
{311}	3.27

**Table 3.2** – Paramètres utilisés pour la gravure au TMAH et vitesses de gravure selon les directions cristallographiques du silicium [Safi, 2007].



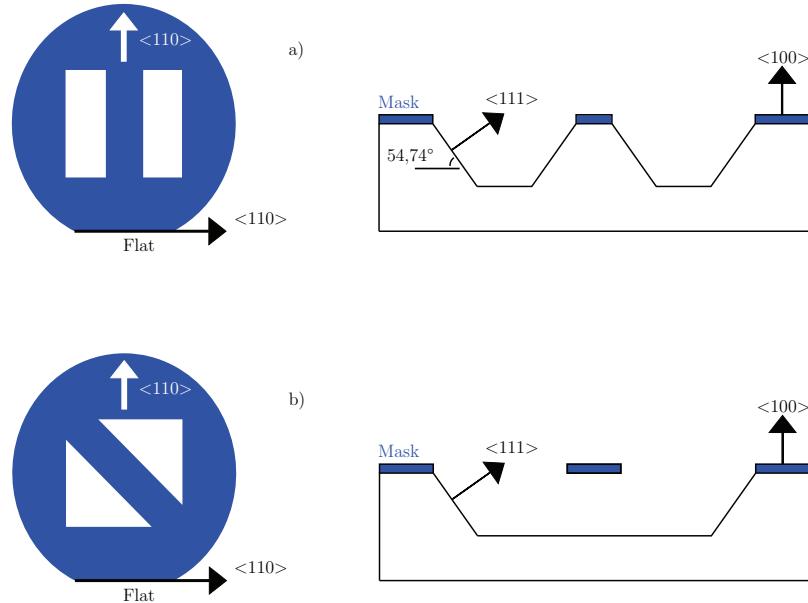
**Figure 3.4** – Schéma montrant le résultat d'une attaque TMAH (vue de dessus) sur un substrat de silicium (100) protégé par un masque (représenté par les bordures noires). L'angle concave est une intersection de plan d'arrêt (111) tandis que l'angle convexe peut être gravé suivant d'autres directions, qui entraîne une sous gravure du masque. Ce schéma est adapté d'une simulation réalisée avec le logiciel ACES décrit au paragraphe 3.1.7.3

Les vitesses de gravure résumées également dans le tableau 3.2 peuvent être jusqu'à 30 fois plus importantes pour les directions 311 que pour les directions 111. Cet écart peut s'expliquer par la densité atomique des plans cristallographiques comme on l'a vu sur la figure 3.2. Le plan (111) est le plus compact et présente la vitesse de gravure la plus faible. Par conséquent, les plans (111) agissent comme des plans d'arrêts pour la gravure. Ils présentent un angle de  $54,7^\circ$  avec la surface du wafer Si(100). Si l'on considère alors

l'intersection de deux plans 111, deux cas peuvent être considérés selon si l'angle imposé par la protection du masque est concave ou convexe. La figure 3.4 montre un exemple de la gravure du silicium selon l'ouverture des angles.

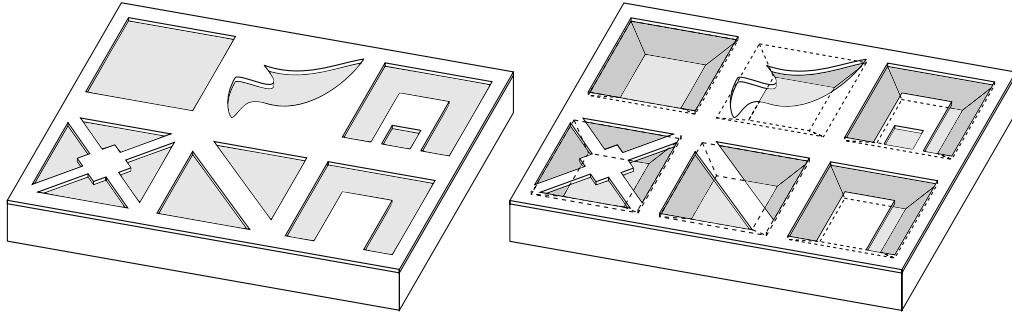
- Si l'angle du masque est concave, la gravure se déroule le long des plans (111) dont les flans sont protégés par le masque. Si l'ouverture dans le masque est une forme rectangulaire fermée, on obtient une cavité limitée par 4 plans (111), comme une piscine avec des bords inclinés.
- Si l'angle est convexe, le silicium ne présente pas que des plans (111), et ceux-ci peuvent être attaqués selon d'autres directions. On peut imaginer que les atomes sont attaqués selon la tranche du plan (111). Cela conduit à une sous gravure du masque jusqu'à rencontrer un plan (111) ne présentant pas de faiblesse latérale, comme la protection d'un autre plan (111). La conséquence intéressante ici est que l'on peut obtenir des géométries relâchées, comme avec le bout de la poutre relâché par la sous gravure est représentée.

Le temps de gravure pour relâcher une poutre dépend de sa taille. La sous gravure d'une poutre se déroule en 3 temps. Le premier correspond à la formation d'une pointe triangulaire sous le masque comme sur la figure 3.4. Le second temps est l'avancée de ce front de gravure et enfin de la gravure du triangle jusqu'au plan (111) d'arrêt. Pour calculer le temps de gravure, on additionne les temps de ces trois étapes. Le schéma de la figure 3.5 montre que le relâchement d'une poutre bi encastrée est possible si elle n'est pas alignée avec la direction 110.



**Figure 3.5** – Gravure anisotrope en coupe selon (a) la direction d'une poutre (masque) alignée avec la direction  $\{100\}$  et (b) une poutre à  $45^\circ$  avec la direction  $\{100\}$  du silicium.

Quelque soit le motif sur le masque, s'il n'est pas aligné suivant les directions  $\{110\}$  du wafer de silicium (c'est à dire la direction des plans  $(111)$  à la surface du wafer), il y aura de la sous gravure et la cavité finale (après un temps suffisamment long) sera une piscine avec une taille correspondante aux plus grandes longueurs libres du masques selon les directions  $\{110\}$  comme sur la figure 3.6.



**Figure 3.6** – Exemples de gravures au TMAH sur du silicium  $(100)$  en fonction des formes du masque et de son alignement par rapport au silicium.

### 3.1.7.2 Gravure face arrière

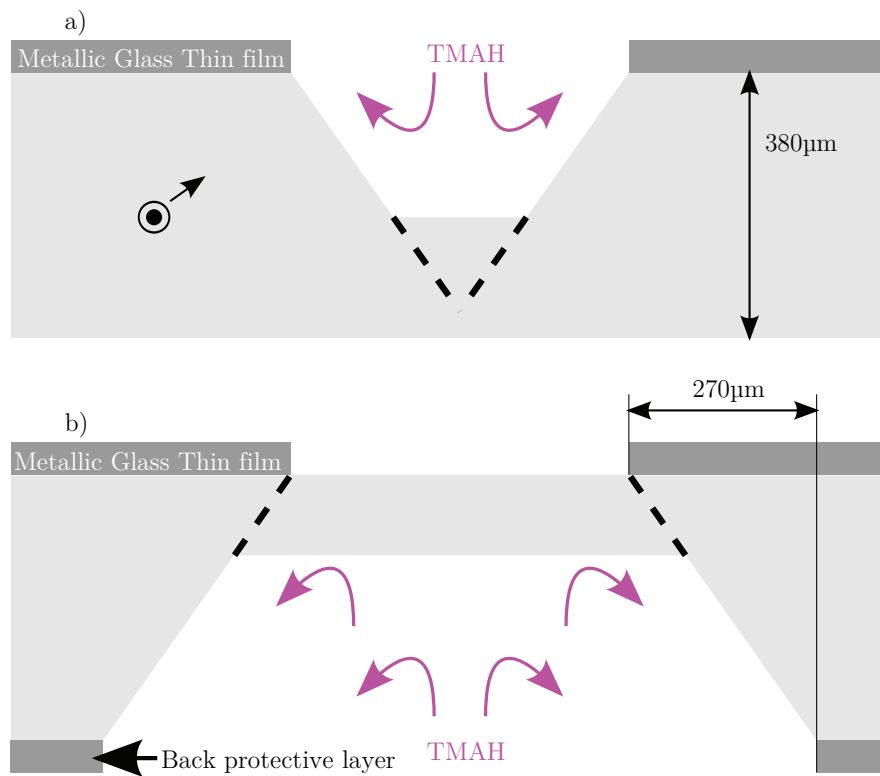
Comme on l'a vu sur la figure 3.5, il est possible d'obtenir des poutres autoportées si le masque n'est pas aligné selon la direction  $\langle 110 \rangle$ . Dans ce cas, on s'attend à une sous gravure importante. Afin d'optimiser le procédé, le recours à une attaque face arrière permet d'utiliser à la fois les éprouvettes de flexion et celles de traction. Cela nécessite de prévoir un masque pour la face arrière qui corresponde à la face avant en prenant en compte l'épaisseur du wafer de silicium comme sur la figure 3.7.

Les arrêtes du masque sont alignées selon la direction  $\langle 110 \rangle$ . Le TMAH glisse selon les plans  $(111)$  protégés par la couche protectrice déposée en face arrière. L'épaisseur de  $380 \mu\text{m}$  (ou  $200 \mu\text{m}$ ) du silicium implique un décalage d'environ  $270 \mu\text{m}$  (ou  $141 \mu\text{m}$ ) entre la couche de verre métallique en face avant et la couche de protection en face arrière. Du fait de la sélectivité du TMAH entre le verre métallique et le silicium, c'est un dépôt de ZrNi en face arrière qui fait office de couche protectrice.

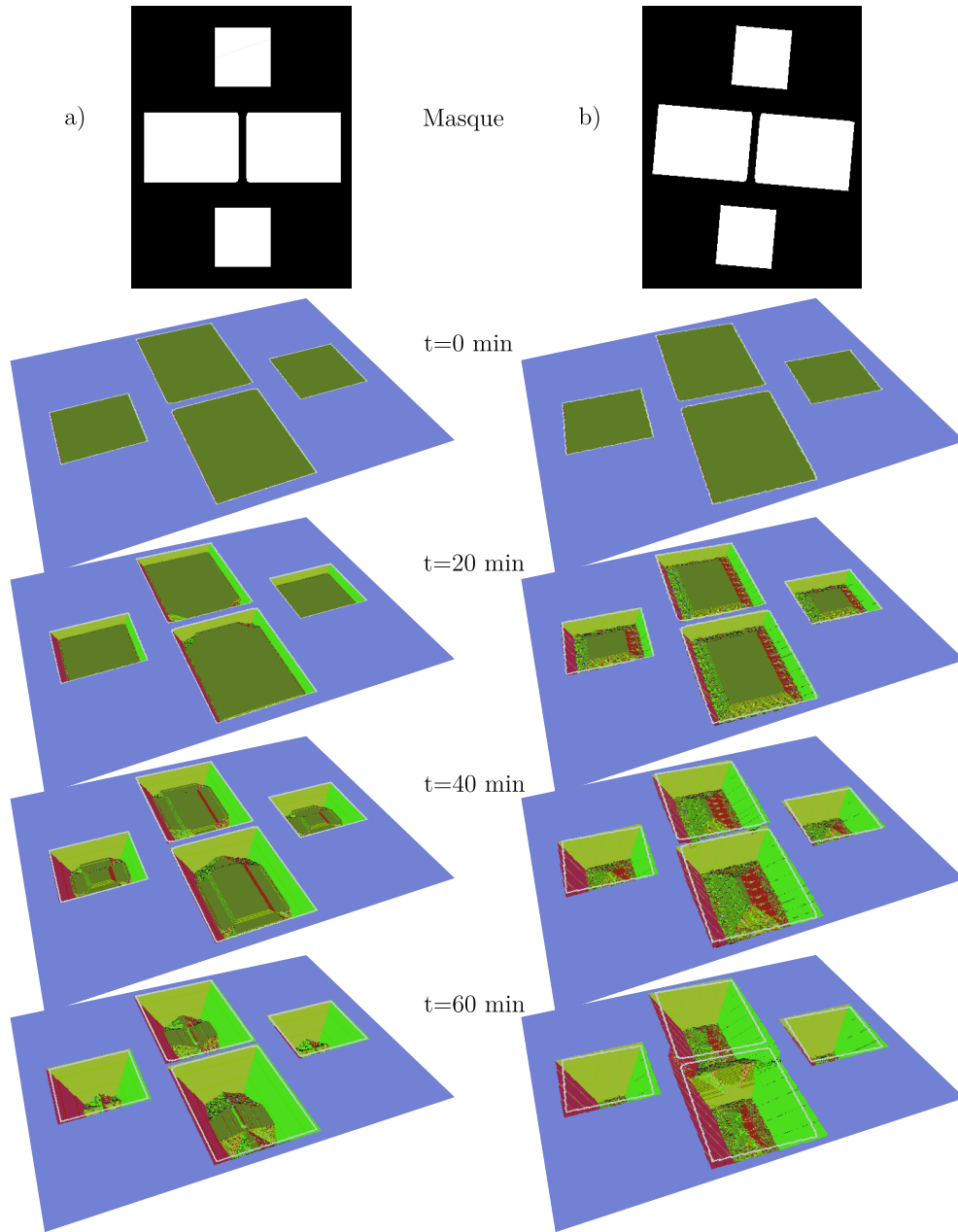
A noter que ce type de gravure nécessite l'accès à une machine de lithographie permettant l'alignement du masque face arrière sur la structure déposée en face avant. On aligne pour cela des motifs préalablement dessinés sur les deux masques à l'aide d'un dispositif muni de caméras. Ce type de lithographie a été réalisé au CIME à Minatech (Grenoble).

### 3.1.7.3 Simulation de la gravure TMAH

Dans le but de vérifier l'adéquation du design des masques avec le procédé de gravure, le recours au logiciel de simulation ACES (pour Anisotropic Crystalline Etch Simulation) a



**Figure 3.7** – Schéma en coupe (a) d'une attaque face avant et (b) d'une attaque face arrière pour laquelle le masque a été dessiné pour que la gravure débouche sur les structures déposées en face avant.



**Figure 3.8** – Simulation de gravure avec le logiciel ACES pour a) une poutre droite et b) une poutre faisant un angle de  $5^\circ$  avec les directions  $\langle 110 \rangle$ . Les images noires correspondent aux images bitmap utilisées en entrée dans ACES. Les temps indiqués sont indicatifs et ne représentent pas exactement la réalité mais permettent de comparer l'évolution des gravures et de se rendre compte qu'un décalage du masque par rapport à la plaque de silicium permet de libérer la poutre de traction.

été utile. Il a été développé à l'Urbana-Champaign University et est basé sur un modèle de cellule automatique et de méthode dynamique [Zhu et al., 2000]. Ce simulateur nécessite en entrée :

- une image 2D au format .jpg du masque ;



- le type de substrat et l'orientation que l'on veut tester ;
- les caractéristiques de la solution de gravure.

ACES calcule la possibilité d'enlever des atomes en fonction de la cristallographie et de la vitesse de gravure selon les différentes directions. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution de la gravure chimique en fonction de la forme du masque et du temps. Sur la figure 3.8 figurent deux protections simplifiées d'éprouvettes de micro traction qui correspondent dans la réalité aux films minces de verres métalliques. La protection a) est droite tandis que la b) a subi une rotation de  $5^\circ$ . A  $t=0$ , les surfaces correspondantes à la partie noire des masques sont protégées par le film (dont les bords sont représentés par les lignes blanches). Les autres surfaces sont attaquées au cours du temps. A  $t=60$  min, on constate que la poutre de la protection droite n'est pas relâchée contrairement à celle ayant subi une rotation.

D'autres simulations ont été réalisées afin d'optimiser les géométries des éprouvettes futures, notamment par l'ajout d'excroissances permettant soit de réaliser des ressorts, soit des barres assurant une meilleure rigidité pour manipuler les éprouvettes, soit de congés pour obtenir des orifices auto centrants comme pour les éprouvettes de traction de la figure 3.8.

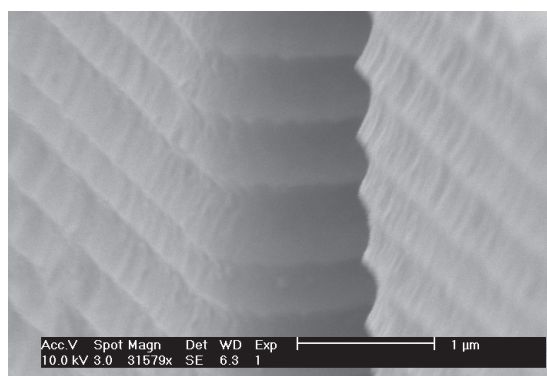
#### 3.1.7.4 Deep Reactive Ion Etching

Le procédé complexe de DRIE, aussi connu sous l'appellation de procédé Bosch, est complètement anisotrope et permet d'obtenir des trous ou des tranchées avec de grands facteurs de formes, pouvant aller jusqu'à 20 :1. Au cours du procédé, deux modes sont utilisés successivement :

- Un plasma grave le silicium de façon isotrope avec des ions hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ).
- Une couche passivante est déposée, généralement du  $\text{C}_4\text{F}_8$  (Octafluorocyclobutane), très proche du téflon. Elle permet de protéger les flancs de la tranchée tandis que le fond est plus facilement gravé.

Chaque phase dure quelques secondes. L'alternance de gravure/passivation répétée un grand nombre de fois conduit à un nombre équivalent de petites gravures isotropes locales au fond de la tranchée. Pour graver 0,5 mm de Si, entre 100 et 1000 étapes sont nécessaires. L'aspect final de la tranchée présente une ondulation d'amplitude variable, entre 100 et 500 nm comme sur la figure 3.9. L'ajustement des temps de cycles permet d'affiner cette géométrie. Plus la fréquence des cycles est grande, plus les faces des tranchées sont lisses mais plus le temps de gravure final est long.

Les masques ont également été dessinés dans l'optique d'avoir recours à cette technique. En effet, les simulations ACES de gravures chimique par voie humide ont montré

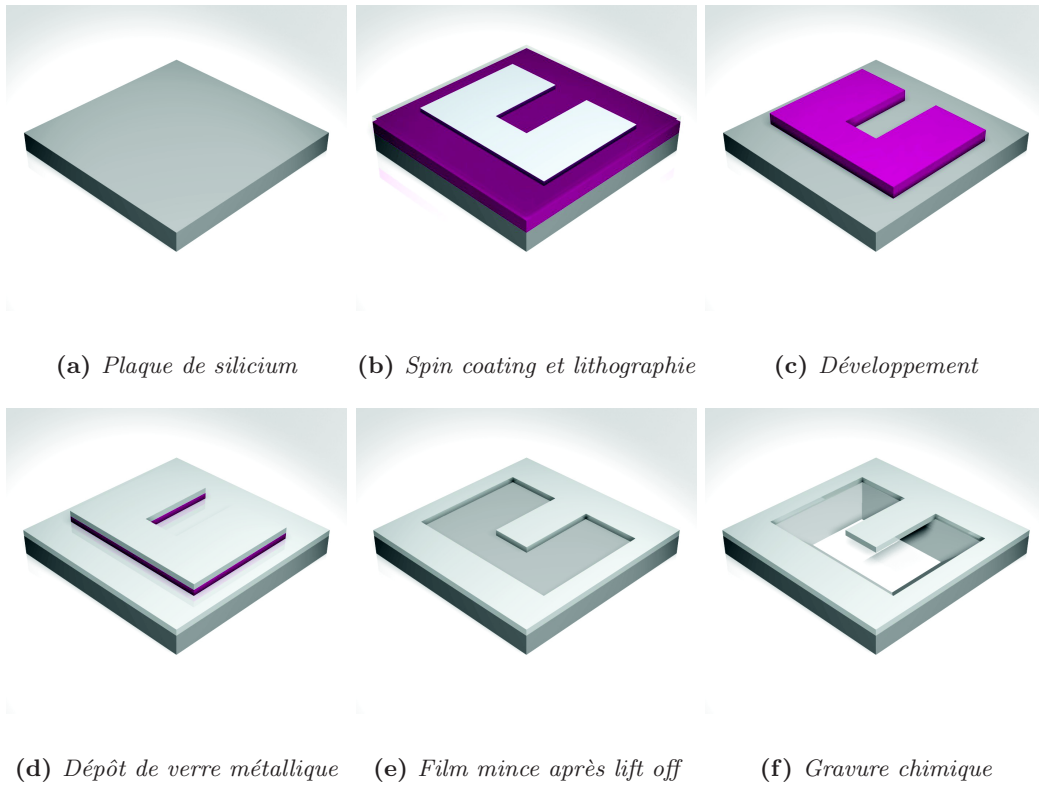


**Figure 3.9** – Observation des faces latérales résultantes d’une gravure DRIE dans du silicium. On remarque bien la structure en vague créée par l’alternance de la passivation et de la gravure.

les difficultés d’obtenir des résultats acceptables sur des éprouvettes de 0,5 mm de côté destinées à des observations in situ au MET.

### 3.1.8 Résumé des étapes classiques en microélectronique

La figure 3.10 récapitule les étapes essentielles utilisées pour l’élaboration des éprouvettes sur films minces. Sur la plaque de silicium figure 3.10(a) est déposé un film mince de résine par Spin coating. A l’aide d’un masque, un motif est ”imprimé” dans la résine par dégradation de la résine avec une source lumineuse figure 3.10(b). Un développement dans une base permet d’ôter la résine fragilisée et de révéler le motif figure 3.10(c). Ensuite, le film mince de verre métallique est déposé figure 3.10(d). L’étape de lift off permet de dissoudre la résine et d’enlever le film sur laquelle il reposait figure 3.10(e). Enfin une gravure humide au TMAH permet de relâcher les poutres figure 3.10(f).



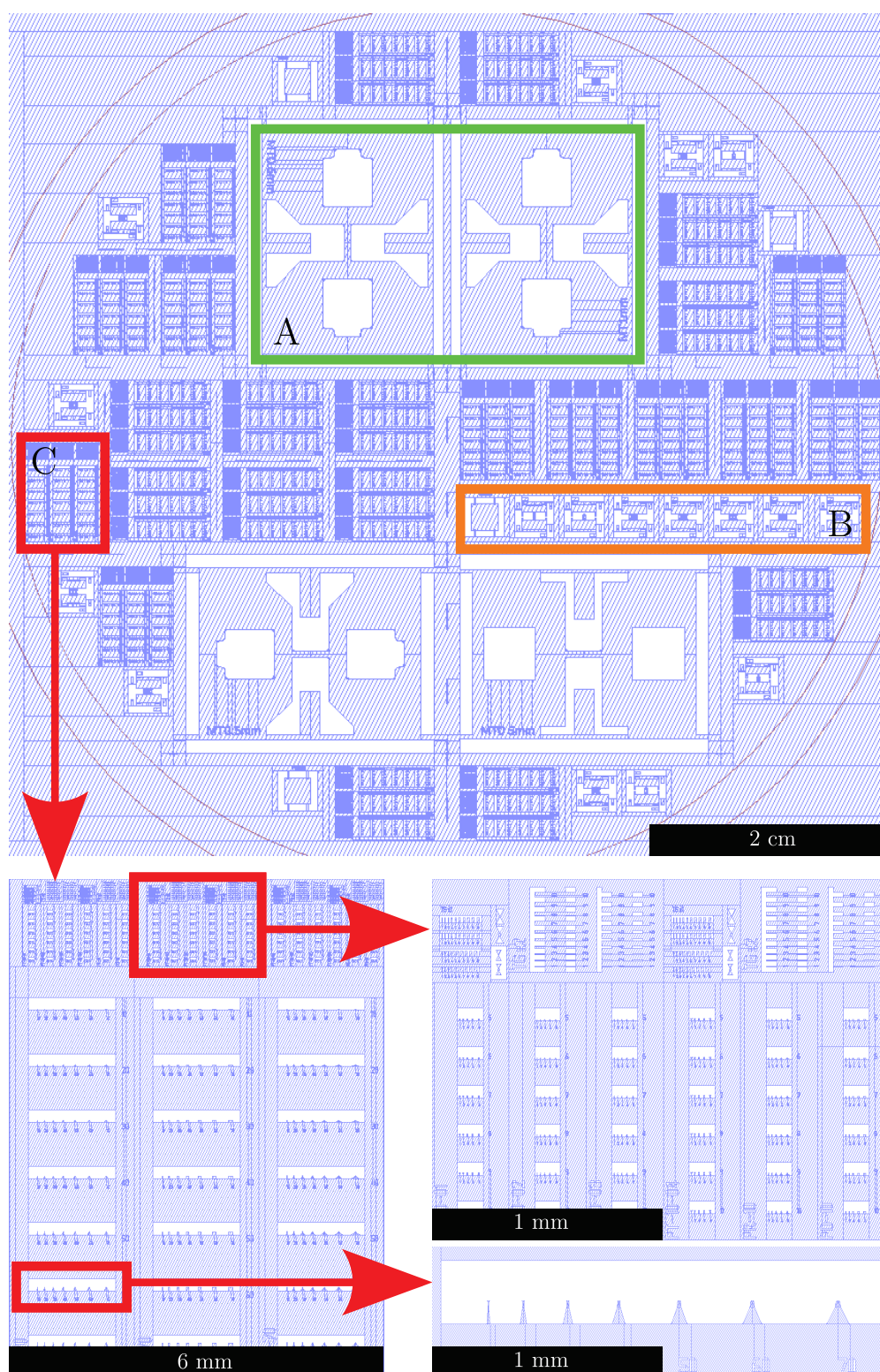
**Figure 3.10** – Résumé du procédé d'élaboration des éprouvettes mécaniques relâchées sur film mince.

## 3.2 Design des masques

L'élaboration du masque a été une des étapes importantes de cette thèse et des développements futurs. Tous les procédés vus précédemment sont liés de près ou de loin à l'utilisation du masque et notamment les procédés de gravure. Ainsi de nombreux paramètres, pas toujours accessibles ont du être pris en compte comme la taille des piscines et la longueur des éprouvettes de flexion par rapport aux capacités de l'indenteur, mais aussi les différents procédés d'élaboration.

### 3.2.1 Cahier des charges et méthodologie de la conception

A cause du coût élevé de chaque masque, un grand soin a été apporté à leur conception. Le cahier des charges contenait de nombreux points d'importances variables selon leur nature. Par exemple, en plus des éprouvettes, des outils utiles pour les procédés de gravure étaient indispensables. Dans la liste suivante sont résumés les éléments indispensables du cahier des charges et les éprouvettes souhaitées. Le masque face avant final est visible sur la figure 3.11.

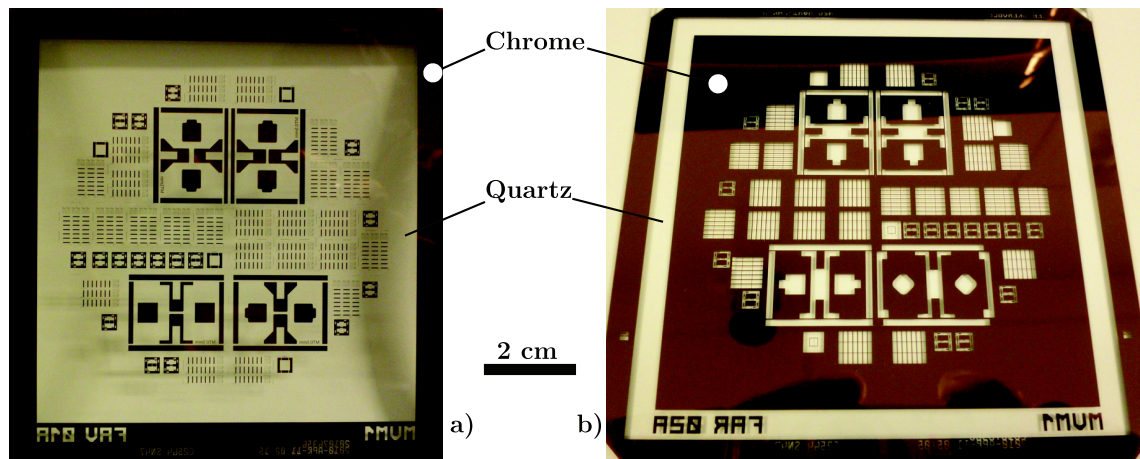


**Figure 3.11** – Vue du masque dans son ensemble (échelle 2 :1 environ) avec la répartition des instances de traction macroscopique (A), de traction pour MET (B) et de flexion (C). Les zooms sur les instances de flexion permettent d’apprécier la répartition et le nombre des instances.

- Epreuve de traction macroscopique pour utilisation sous microscope optique, 3.11 (A) ;
- Epreuve de traction microscopique pour observation MET in situ, 3.11 (B) ;
- Epreuves de flexion avec des géométries variables pour micro indenteur, 3.11 (C) ;
- Orientations différentes des épreuves pour étudier des effets d'isotropie ou d'anisotropie des dépôts.
- Espacement des épreuves pour permettre un clivage manuel.
- Ligne de guidage pour une découpe de précision à la scie.
- Outils de contrôle pour vérifier la qualité de la lithographie ou de la gravure chimique.
- Croix d'alignement sur les faces avant et arrière pour la gravure face arrière.

Le logiciel Layout Editor a été utilisé pour le dessin du masque. Il permet de dessiner plusieurs couches et de les visualiser en 3D. Un des avantages de Layout Editor est de pouvoir réaliser des courbes de Bézières, utiles lors du dessin des "dog-bones" pour les épreuves de traction.

La conception d'un masque en microélectronique consiste à dessiner le motif voulu sur une grille d'intervalle fixé, qui correspond à la précision que l'on peut obtenir sur le masque (variable selon les données constructeur des masques). Une grille de  $0,1 \mu\text{m}$  signifie que chaque segment doit relier les angles d'un carré de  $0,1 \mu\text{m}$  de côté. De plus, la précision sur la taille du motif obtenu après une lithographie est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  (avec notre bâti) et un motif plus fin ne sortirait pas ou alors très déformé. Avec ces ordres de grandeur, une courbe sur une grille de  $0,1 \mu\text{m}$  sera parfaitement lisse après la lithographie.



**Figure 3.12** – Masques (a) face avant "blanc" et (b) face arrière "noir" fabriqués par la société Compugraphics.

Comme une gravure face arrière a été envisagée, il est nécessaire de dessiner un masque face arrière en parallèle de celui prévu pour la face avant. La figure 3.12 montre les masques fabriqués. Ils présentent tous les deux une couche de chrome opaque à la lumière sur le

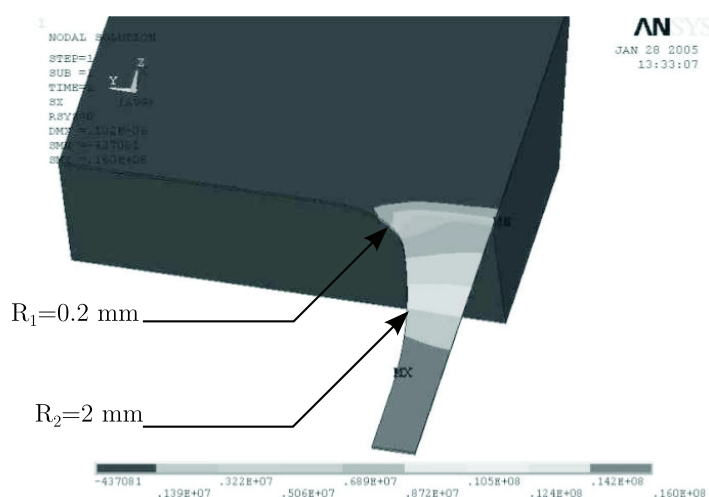


support en quartz. Dans le cas présent, le masque face avant est un masque "blanc" et le masque face arrière un masque "noir". Une des conséquences est que pour obtenir le même motif en verre métallique sur un wafer, il faudrait utilisé une résine positive pour le masque blanc (face avant ici) et une résine négative pour le masque noir (face arrière). On notera que cette distinction ne se fait pas lors du dessin des plans des masques. En effet, par la suite, sur les nombreuses figures présentant les différentes parties du masque, deux couleurs apparaissent parfois. Les zones bleues (ou sombres sur les impressions en noir et blanc) correspondent au masque face avant tandis que les zones rouges (ou claires) correspondent au masque face arrière. Dans les deux cas, les couleurs correspondront après les dépôts aux films de verre métallique et les zones blanches correspondront au silicium qui sera ôté par la gravure. Comme on l'a déjà vu sur la figure 3.1.7.3, les bords des masques sont distants de  $270\text{ }\mu\text{m}$  du fait du décalage introduit par l'angle de gravure de  $54,7^\circ$  entre la surface horizontale du wafer et les plans (111) des mailles de silicium. Ceci se traduit sur la figure 3.12 par des motifs plus grands sur le masque face arrière. On peut noter aussi que certaines formes diffèrent fortement entre la face avant et la face arrière, ceci dépendant du type de gravure utilisée.

### 3.2.2 Design des éprouvettes mécaniques

### 3.2.2.1 Eprouvette macroscopique de traction

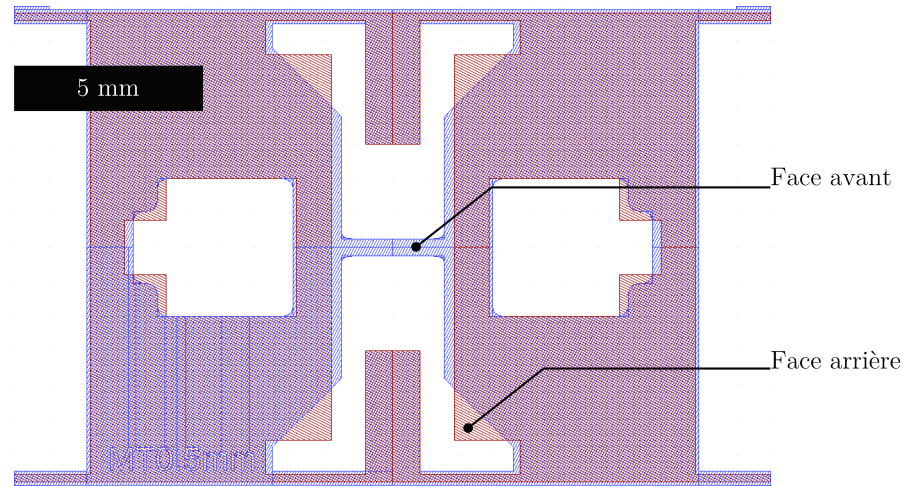
La finalité de ces éprouvettes est de réaliser des essais de traction sur films minces relâchés à l'aide d'une micromachine de traction développée par Malhaire et al, et dont le fonctionnement est détaillé au paragraphe 3.3.1 [Malhaire et al., 2007].



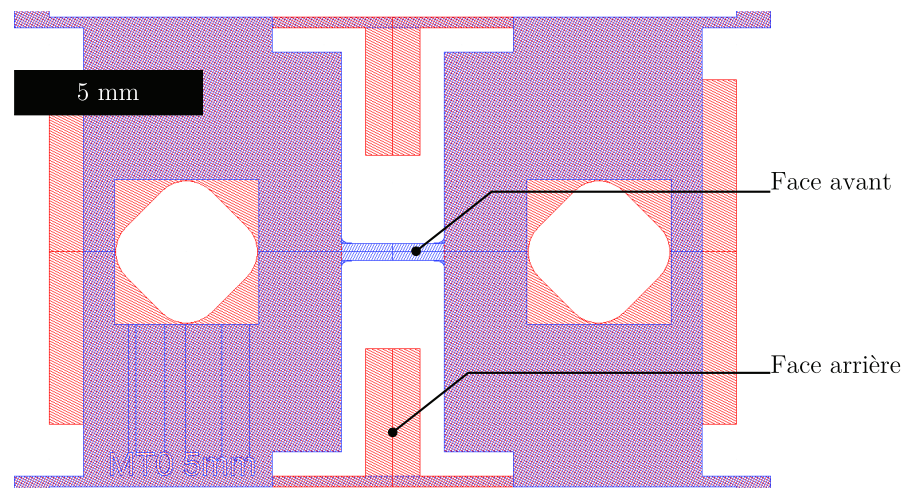
**Figure 3.13** – Résultats de calculs éléments finis sur un quart d'éprouvette de traction avec double rayon de courbure (adapté de [Malhaire et al., 2009]).

Les dogbones des éprouvettes de traction macroscopique ont été dessinés à partir des

résultats obtenus par Malhaire et al [Malhaire et al., 2009]. La figure 3.13 illustre une étude sur la géométrie des éprouvettes de traction par éléments finis qui montre que les éprouvettes avec deux rayons de courbure à l'encastrement sont moins sensibles au phénomène de localisation de contrainte que les éprouvettes avec un congé avec un seul rayon de courbure.



**Figure 3.14** – Le masque face avant correspond au dépôt de verre métallique avec le dog-bone au centre, et la deuxième zone correspond au masque face arrière, pour un dog-bone de 0,5 mm de large obtenu par gravure chimique humide.



**Figure 3.15** – Le masque face avant correspond au dépôt de verre métallique avec l'éprouvette de traction au centre, et la zone avec les "T" correspond au masque face arrière. Le dog-bone de 0,5 mm de large est relâché par gravure sèche DRIE.

La figure 3.14 montre une éprouvette de traction macroscopique pour gravure au TMAH, compatible avec le dispositif de Malhaire et al. Les deux parties principales avec les trous supportent le dog-bone relâché au centre. Les parties principales sont reliées par

deux "T" de part et d'autre du dog-bone pour assurer la rigidité de l'ensemble lors de la mise en place et éviter ainsi de solliciter la zone utile, puis ils sont enlevés avant les essais. Les deux trous des supports sont les emplacements des vis de serrage de l'éprouvette et servent à l'auto alignement de la poutre de traction.

Le masque comprend 4 dog-bones longs de 5 mm avec une longueur utile de 3 mm et de 0,5 ou 1 mm de large. L'une des éprouvettes de traction macroscopique visible sur la figure 3.15 a été dessinée afin d'être obtenue par une gravure DRIE. Une des différences notables est l'absence d'écart entre la face avant et la face arrière, du fait de la gravure autorisant des bords verticaux (comme on l'a vu 3.1.7.4). La seconde différence est la forme des trous en losange pour l'auto-alignement.

### 3.2.2.2 Epruvettes de micro-traction pour observations in situ au MET

Les géométries des éprouvettes de ce paragraphe ont été adaptées à partir des travaux réalisés par les laboratoires IMAP et ELEN de l'Université Catholique de Louvain (UCL) à Louvain-La-Neuve en Belgique [Andre et al., 2007]. ces éprouvettes sont dédiées à l'observation in situ sous MET en collaboration avec le CEMES à Toulouse. Des modifications ont été apportées aux éprouvettes en concertation avec Mickael Coulombier, doctorant à l'UCL, et avec Frédéric Momprou, chercheur CNRS au CEMES.

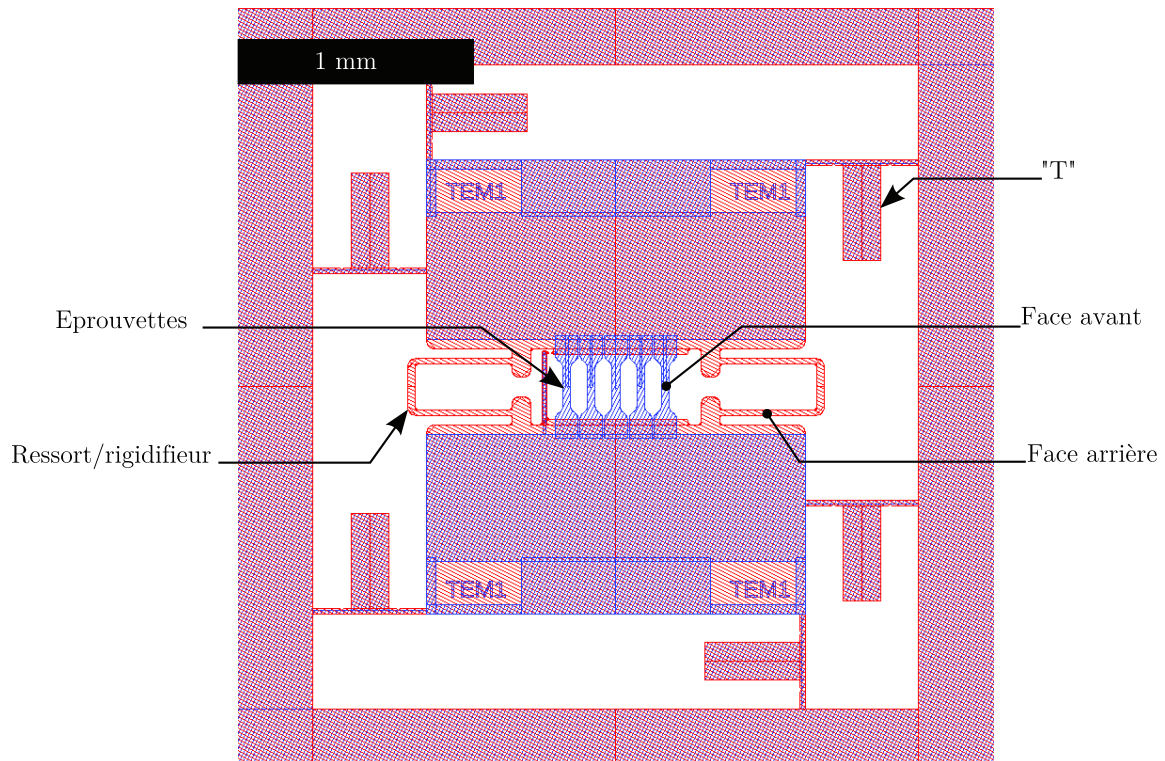


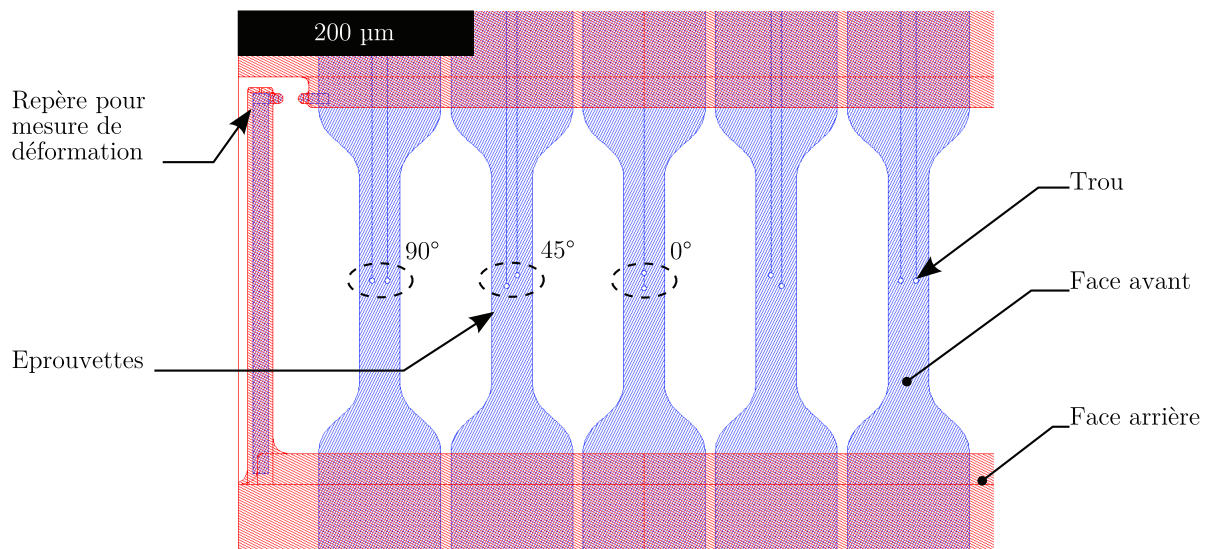
Figure 3.16 – Epruvette de microtraction pour observation in situ sous MET.



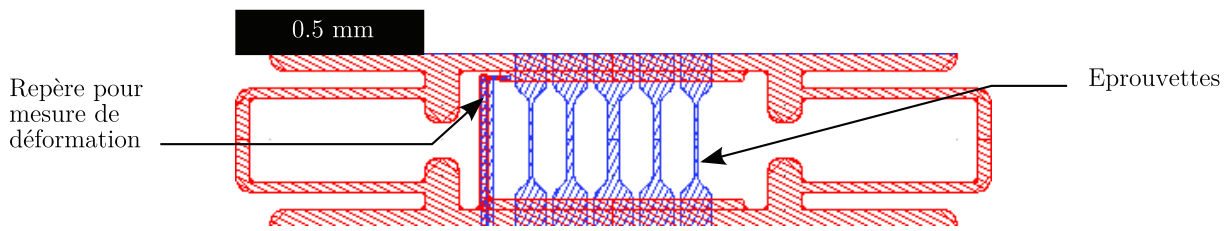
Les éprouvettes sont composées de deux rectangles de support reliés par des ressorts comme le montre la figure 3.16. Après avoir fixé l'échantillon sur une grille de cuivre, ces ressorts permettent de conserver une certaine rigidité des éprouvettes pour les manipuler sans avoir à les casser. Les échantillons sont reliés au wafer par 6 "T" que l'on peut ôter après la gravure. Toutes ces formes sont dessinées pour être obtenues par DRIE jusqu'à quelques microns du verre métallique, et une courte gravure chimique en voie humide pour relâcher les éprouvettes.

L'éprouvette à tester est située au centre des supports de silicium. Leur nombre par support et leur forme changent selon les tests envisagés. Ainsi, une dizaine d'éprouvettes différentes sont dédiées aux observations in situ sous MET :

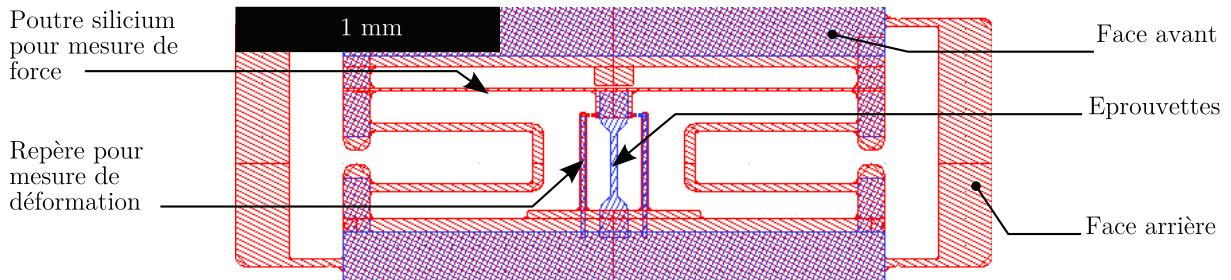
- Eprouvettes avec trous pour études sur les contraintes isostatiques (figure 3.17). Les 2 trous sont alignés selon des angles de 45 et 90° par rapport aux axes de traction. ;
- Eprouvettes avec variation de section (figure 3.18) ;
- Eprouvettes sur poutre de silicium pour déterminer les contraintes et déformations (figure 3.19). La déformation de la poutre de silicium à laquelle est relié le dog-bone doit permettre d'estimer la force tandis que la déformation est obtenue via les curseurs rigides de part et d'autre du dogbone ;
- Eprouvettes avec fissures de tailles et de courbures différentes (figure 3.20) variant de 2 à 20  $\mu\text{m}$  de hauteur sur 5  $\mu\text{m}$  de profondeur ;
- Film libre pour mesure directe au MET (figure 3.21) sur support de silicium afin de maintenir le film parfaitement plan.



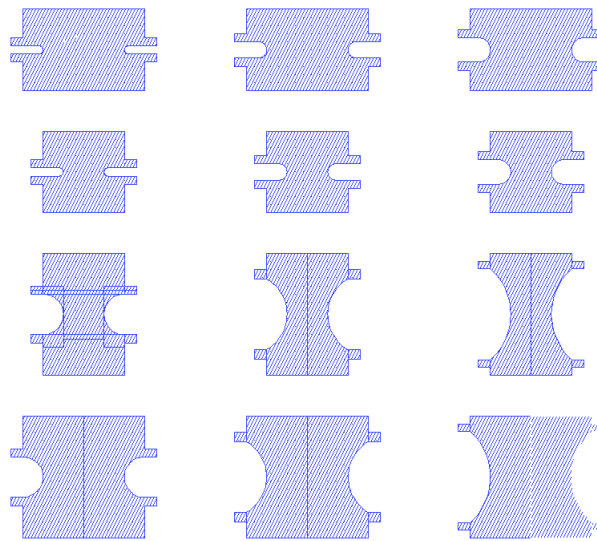
**Figure 3.17** – Eprouvettes avec des trous pour des études de contraintes isostatiques. Les trous sont alignés à 0°, 45° et 90° par rapport à l'axe de sollicitation.



**Figure 3.18** – Eprouvette MET en parallèle avec variation de section.



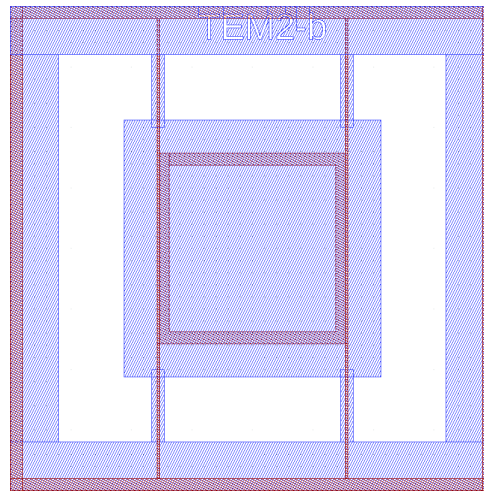
**Figure 3.19** – Eprouvette de traction simple sur poutre de silicium. La flexion de la poutre doit permettre de remonter à la force exercée sur le dogbone



**Figure 3.20** – Partie centrale des éprouvettes de traction en série avec des encoches de rayons de courbure, profondeurs et largeurs variables pour étudier la sensibilité à la concentration de contrainte.

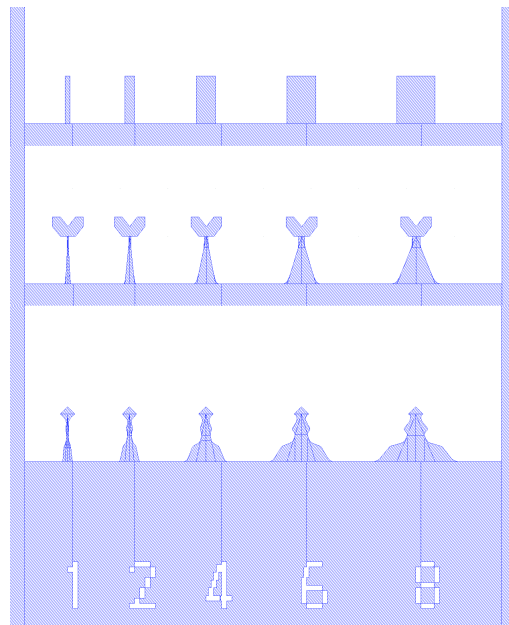
### 3.2.2.3 Eprouvettes de flexion microscopiques

Les éprouvettes de flexion présentent l'avantage d'être réalisées facilement avec un nombre d'étapes d'élaboration minimal. Le procédé utilisé ici repose sur la technique de



**Figure 3.21** – Éprouvette de film mince auto-portée pour observation MET directe si le film est suffisamment fin.

sous gravure au TMAH décrite précédemment au paragraphe 3.1.7.1.



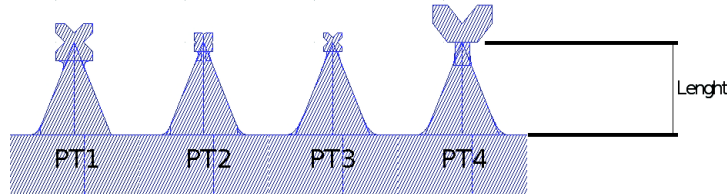
**Figure 3.22** – Éprouvettes de flexion PD, PT, PR 10-1/2/4/6/8 illustrant les formes dessinées.

Chaque éprouvette est définie par :

- Sa forme : Poutre triangulaire (PT), Poutre droite (PD), Poutre Rotule (PR) ;
- Sa taille avec sa longueur et sa largeur à l'encastrement. Par exemple : "10-2" pour 10  $\mu\text{m}$  de long et 2  $\mu\text{m}$  de large ;
- Son épaisseur déterminée par des mesures avec un profilomètre.

Les poutres triangulaires et rotules présentent une forme de "papillon" à leurs extrémités

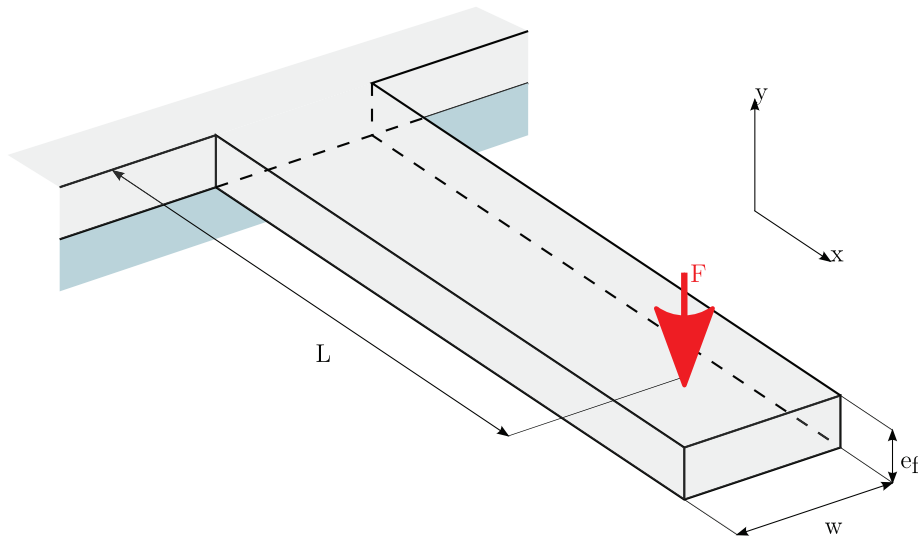
comme sur la figure 3.23. L'intersection des directions données par les entailles permettent de localiser plus facilement la position de la pointe du triangle et donc de positionner plus facilement le nano-indenteur.



**Figure 3.23** – Têtes papillons avec des géométries variables sur des poutres triangulaires de longueur inférieure ou égale  $10\ \mu\text{m}$ .

#### 3.2.2.4 Dimensionnement des éprouvettes de flexion microscopiques droites

Des calculs de résistance de matériaux ont été nécessaires afin de prévoir la forme des éprouvettes. Les valeurs que l'on obtient en sortie d'un essai de flexion sont le déplacement  $f(L)$  et la force  $F$ . Les paramètres géométriques considérés sont reportés sur la figure 3.24, où  $w$  est la largeur,  $L$  la distance à l'encastrement de  $F$ , et  $e_f$  l'épaisseur du film mince.



**Figure 3.24** – Schéma d'une poutre droite de flexion relachée et dénomination des paramètres géométriques correspondants

Les formules exprimées par la suite sont applicables dans les limites définies par la Résistance des Matériaux. En flexion, deux des conditions pour l'application de la RDM sont :

$$e_f \ll L \quad (3.1)$$

$$5 < \frac{L}{w} < 15 \quad (3.2)$$

La formule générale de la contrainte en y dans une poutre de moment quadratique  $I_z$  et d'épaisseur  $e_f$  soumise à un moment  $M$  s'exprime avec l'équation 3.3

$$\sigma = \frac{y.M}{I_z} \quad (3.3)$$

Pour une poutre droite de section carrée, le moment quadratique s'exprime en fonction de la largeur  $w$  et de l'épaisseur  $t$  selon l'expression 3.4 :

$$I_z = \frac{w.e_f^3}{12} \quad (3.4)$$

De part sa forme, la contrainte est maximale à l'encastrement ( $x=0$ ) sur les surfaces inférieures et supérieures de la poutre ( $y=\pm t/2$ ).

$$\sigma_{max}(0) = \frac{6.L.F}{w.e_f^2} \quad (3.5)$$

La déformée en tout point s'exprime à partir des paramètres géométriques selon la formule 3.6 :

$$f(x) = \frac{1}{E.I_z} \left( \frac{F.x^2}{2} - \frac{F.x^3}{6} \right) \quad (3.6)$$

avec  $E$  le module de Young

On en déduit l'équation 4.32 de la flèche maximale au point d'application  $x=L$  avec une force  $F$  ( $f(L)<0$  car le déplacement est négatif) :

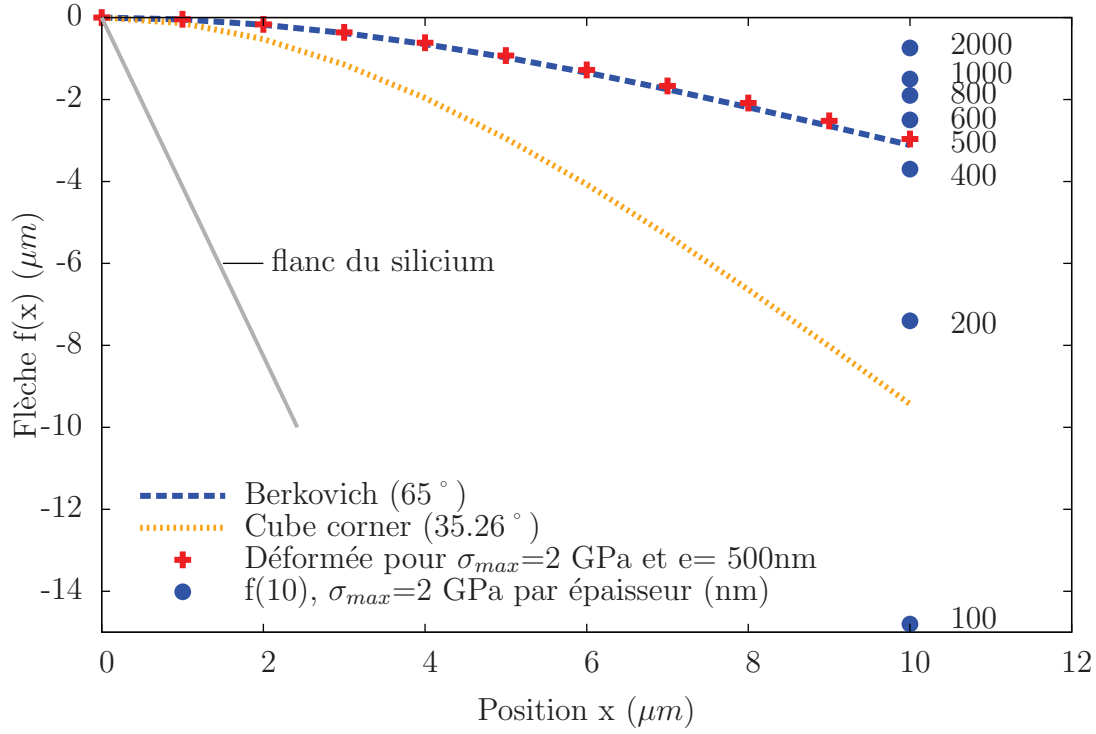
$$f(L) = \frac{-4.F.L^3}{E.w.e_f^3} \quad (3.7)$$

L'expression de la déformation maximale à l'encastrement s'exprime alors à partir de la loi de Hooke  $\sigma = E.\epsilon$  :

$$\epsilon_{max} = \frac{3.e_f.f(L)}{2.L^2} \quad (3.8)$$

A partir des expressions de la contrainte maximale à l'encastrement et de la déformée ou de la flèche de la poutre ci-dessus, les dimensions des éprouvettes possibles sont déterminées dans le but de pouvoir plastifier les différentes poutres. Cependant, si en théorie il est possible d'atteindre la limite élastique de chacune, plusieurs cas de figures sont à envisager pour savoir si en pratique des déformations plastiques sont possibles. D'abord, il importe de vérifier que les flancs en silicium des ouvertures ne risquent pas de limiter le déplacement. Si l'on tiens compte des contraintes de gravure, il faut que les poutres

soient complètement relâchées et que le fond des ouvertures soit suffisamment profond pour permettre un déplacement théorique de l'indenteur suffisant, tout en minimisant le temps de gravure afin de limiter les risques de sous gravure. Enfin, la principale difficulté réside dans l'adéquation de la forme des indenteurs, de la position des efforts appliqués et des contraintes et déformations minimales souhaitées.



**Figure 3.25** – Courbes représentatives des flèches et déformées admissibles selon différentes configurations pour des poutres sollicitées à une position fixe de  $10 \mu m$ . Les ronds représentent les flèches maximales admissibles en fonction des différentes épaisseurs, les croix symbolisent la déformée d'une poutre de  $500 nm$  et les courbes en pointillés les déformées des poutres au moment ou elles tangent les faces des indents Berkovich (pointillés épais) et cube corner (pointillé fin), avec la valeur de l'angle  $\psi$  entre la hauteur et la surface de l'indenteur proche de l'encastrement.

La figure 3.25 résume une partie de ces contraintes. Différentes lectures des contraintes sont possibles ici en traçant les déformées (courbes) ou flèches (points) en fonction du point d'application de la force  $F$ , de la limite élastique estimée (ici  $\sigma_e = 2 GPa$ ), des différentes épaisseurs et de la forme de l'indenteur utilisé. La droite à gauche représente le flanc de l'ouverture du silicium qui forme un angle de  $54,74^\circ$  avec le plan de la poutre. Les ronds à  $10 \mu m$  marquent la flèche maximale à atteindre pour envisager d'atteindre la limite élastique à l'encastrement pour des épaisseurs de 100, 200, 400, 500, 600, 800, 1000 et 2000 nm.

Dans le cas extrême du film de 100 nm, il faut donc un déplacement vertical de  $14 \mu m$  pour plastifier la poutre. Il faut donc une gravure verticale (selon  $y$ ) d'au moins  $15 \mu m$ .

Dans ce cas là, il est évident que la déformée de la poutre ne viendra pas toucher les flancs de silicium. Si l'on prend maintenant en compte que le point d'application est constant en  $x$ , la déformation de la poutre implique que l'indenteur va glisser le long de la poutre. Afin de ne pas sortir de la poutre, il faut envisager une longueur plus importante des poutres. En prenant en compte le déplacement vertical et la position en  $x$ , on peut approximer la longueur de la poutre par  $f(L) \cdot \sqrt{2}$ , soit environ  $20 \mu\text{m}$ , ce qui augmente d'autant plus le temps de gravure pour libérer la poutre. Cela n'est pas gênant vis à vis des vitesses de gravure et de la profondeur de l'ouverture, mais plus pour la sous gravure.

Le point le plus problématique réside dans la capacité de déformation des films minces par rapport aux indenteurs choisis. Les courbes en pointillés représentent les déformées maximales qui tangentent les indenteurs (et donc changent la position du point d'application), respectivement en pointillés épais pour le Berkovich et en pointillés fin pour le cube corner, qui présentent respectivement des angles  $\psi$  entre la hauteur de la pointe et la face opposée à une arête de  $65^\circ$  et  $35.6^\circ$ . Le cube corner permet logiquement le déplacement vertical le plus grand du fait de son angle  $\psi$  plus petit. Dans ces conditions, on constate que le film de  $100 \text{ nm}$  requiert un déplacement de l'indent qui viendra tangenter la poutre. On ne pourra donc pas plastifier sans modifier la position du point d'application. En revanche, toutes les épaisseurs indiquées plus haut pourront présenter une plastification pour des déplacements presque deux à trois fois plus faibles.

Pour résumer, si l'on souhaite rester dans les domaines couverts par la RDM et si l'on part de poutres de  $2 \mu\text{m}$ , il faudrait solliciter les poutres entre  $10$  et  $30 \mu\text{m}$  dans leur longueur, soit  $20$  à  $60 \mu\text{m}$  si l'on tient compte des phénomènes de glissement. En prenant des marges de sécurité, des poutres de  $5$  à  $70 \mu\text{m}$  de long ont été dessinées. La taille des éprouvettes étant très petites, une gamme de géométries plus importante et ne respectant pas forcément les conditions de la RDM ont également été dessinées afin de pouvoir envisager d'autres cas ou des axes d'études différents tels que la sensibilité à la largeur, la longueur ou encore l'étude pour des ratio surfaces/volumes identiques mais des géométries différentes.

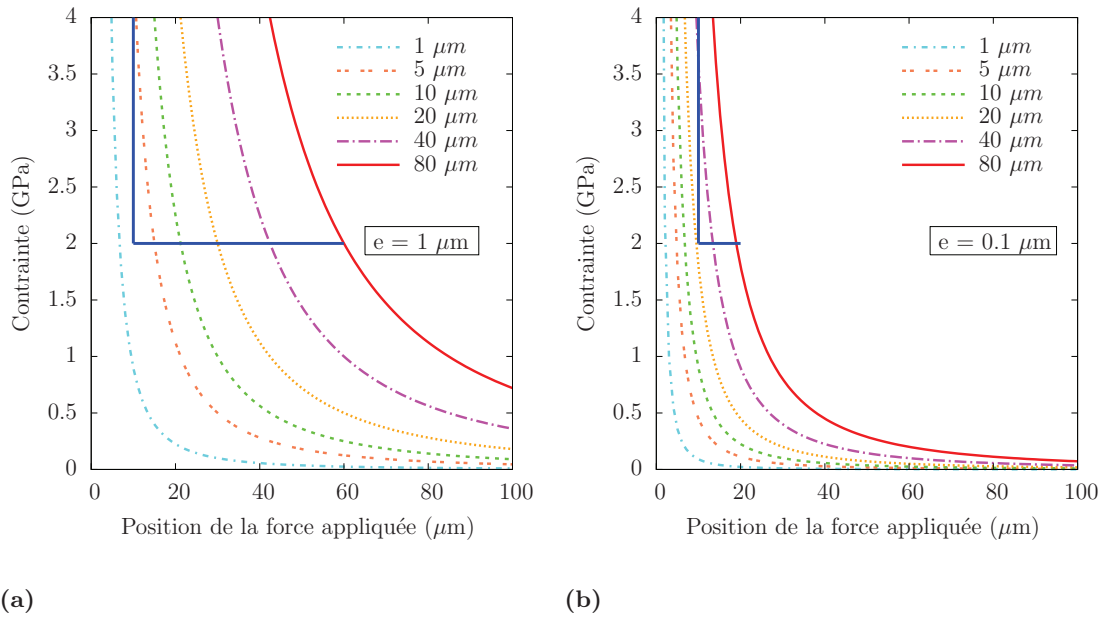
Les caractéristiques du nanoindenteur qui a servit pour les essais sont les suivantes :

- Nanoindenteur : force  $10 \text{ mN}$  max, déplacement  $5 \mu\text{m}$  max ;
- Microindenteur : force  $10 \text{ N}$  max (bruit RMS  $< 40 \mu\text{m}$ ), déplacement  $80 \mu\text{m}$  max (bruit RMS  $< 0.5 \text{ nm}$ ) ;
- AFM ;
- visée optique.

Une façon de visualiser les dimensions autorisées pour la flexion des poutres est l'utilisation des figures 3.26(a) et 3.26(b). Ils représentent les déplacements requis en fonction de la position où la force est appliquée et de la contrainte que l'on veut atteindre, ici pour deux épaisseurs de  $1$  et  $0.1 \mu\text{m}$ . Le cahier des charges des essais de flexion peut se traduire



sur ces graphes en délimitant un domaine visé. La contrainte minimale souhaitée se situe vers 2 GPa correspondant à la limite élastique  $\sigma_e$  des verres métalliques base Zr (droite horizontale). Ensuite, les conditions de RDM imposent une position minimale de 10  $\mu\text{m}$  pour la force appliquée limitant le domaine à gauche (droite verticale). Enfin, selon les caractéristiques en déplacement de la machine utilisée, on fini de délimiter la zone avec les courbes iso déflexion (avec par exemple la courbe en trait plein pour le micro indenteur avec 80  $\mu\text{m}$  de déplacement maximal).



**Figure 3.26** – (a) Courbes iso-déflexion en fonction de la contrainte et de la position de la sollicitation pour des film de 1  $\mu\text{m}$  et (b) de 0.1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour des flèches de 1, 5, 10, 20, 40 et 80  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas d'un film de 1  $\mu\text{m}$  avec le nano indenteur par exemple, on ne pourra plastifier les poutres qu'en se plaçant entre 10 et 15  $\mu\text{m}$  de l'encastrement. Malheureusement, la faible rigidité d'un film de 100 nm ne permettrait d'atteindre la limite élastique qu'avec un micro indenteur pour un déplacement de plus de 20  $\mu\text{m}$  en se plaçant à 10  $\mu\text{m}$  de l'encastrement.

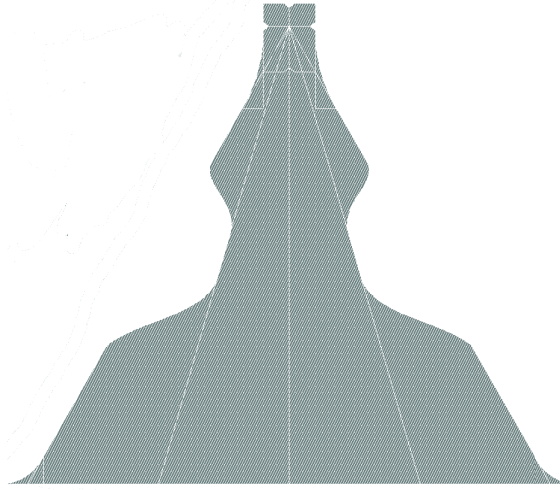
Par ailleurs, il faut aussi tenir compte de la force maximale admissible par les machines, mais cette variable est facilement ajustable par la variation de la largeur de la poutre. La formule de la contrainte maximale de l'équation 3.5 montre que si l'on réduit la largeur de moitié, on peut diviser la force par deux pour avoir le même niveau de contrainte.

Expérimentalement, des problèmes supplémentaires d'indentation des films minces, de glissement et de frottement ont rendu l'interprétation des courbes très difficiles, et conduit à sortir des conditions de RDM afin de pouvoir plastifier les poutres de flexion, notamment



en se rapprochant de l'encastrement pour les films les plus minces comme on le voit sur la figure 3.26(b).

### 3.2.2.5 Dimensionnement des éprouvettes de flexion microscopiques triangulaires et rotules



**Figure 3.27** – Exemple d'une poutre rotule triangulaire de 70  $\mu\text{m}$  de hauteur. Le carré avec les encoches au sommet du triangle doit permettre de positionner précisément l'indenteur sur la pointe de la poutre.

Comme précédemment, on peut déterminer les formules de RDM pour des poutres triangulaires que l'on solliciterait en appuyant sur la pointe. Ainsi, on obtient les expressions suivantes pour la contrainte et la déformation légèrement plus simples dans la mesure ou la variation de la section compense la variation du moment.

$$\sigma_{max} = \frac{6.L.F}{l.e_f^2}, \forall x \quad (3.9)$$

$$\epsilon(L) = \frac{e_f.f(L)}{L^2} \quad (3.10)$$

Dans le cas des poutres rotules, les expressions analytiques des poutres réelles sont trop complexes. Les valeurs connues sont celles de la contrainte dans la rotule, correspondant à la contrainte maximale dans la poutre triangulaire inscrite. La déformée quand à elle est une combinaison linéaire des déformées en fonction des contraintes.

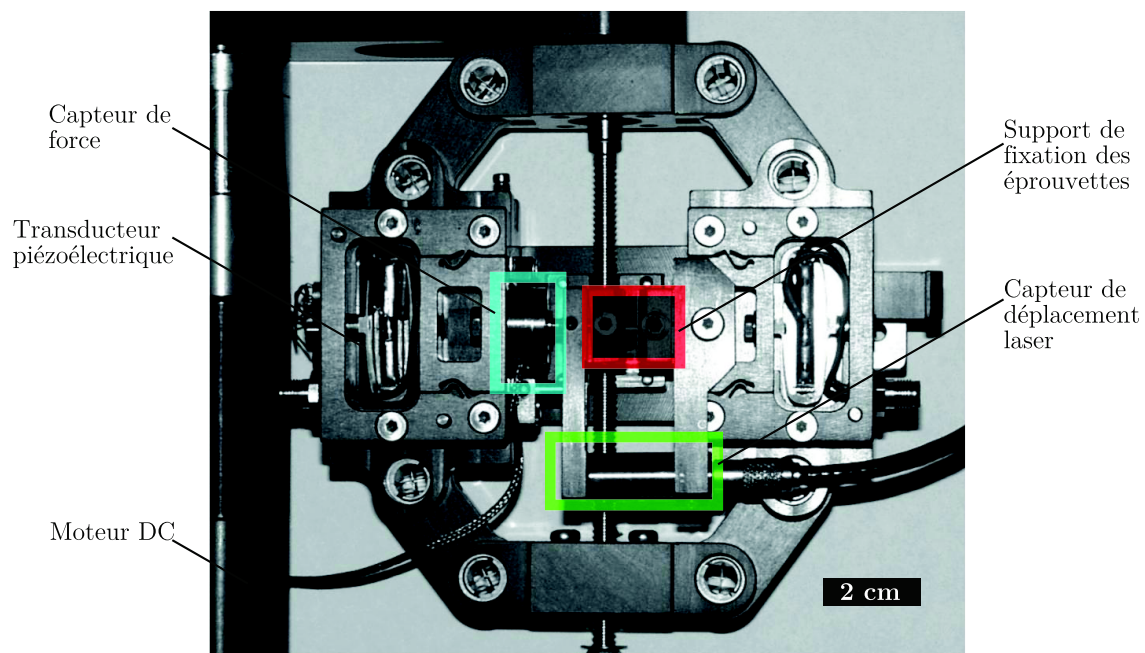
## 3.3 Systèmes expérimentaux

De nombreuses machines ont été utilisées au cours de cette thèse. On peut citer les classiques instruments de caractérisation comme les profilomètres et Dektak (cf. 2.2.2 et

2.2.3), les différents microscopes optiques, MEB et MET pour toutes les observations, la diffraction aux rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry). Les outils d'élaboration comme le bâti de dépôt MS-PVD AC-450 ont été décrit aux paragraphes 2.2 et 2.1.4). D'autres dispositifs moins classiques mais néanmoins bien connus sont les FIB et l'AFM. La suite de cette section s'attache donc à décrire des dispositifs spécifiques à cette thèse comme la nano indentation, la micromachine de traction, le principe de la mesure de diffusion Brillouin et les protocoles utilisés avec un nano indenteur Hysitron Ti950 pour les essais de nano flexion.

### 3.3.1 Dispositif de microtraction

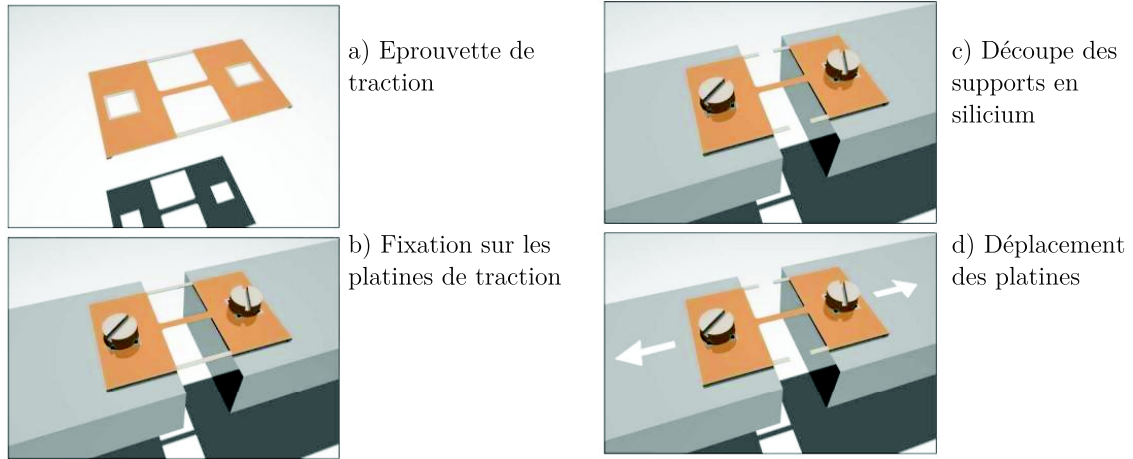
La micromachine fabriquée par Malhaire et al. est présentée sur la figure 3.28 [Malhaire et al., 2009]. Les supports de l'éprouvette au centre permettent de fixer l'éprouvette à l'aide de deux vis. Il est possible de régler précisément leur position relative pour éviter des efforts indésirables sur les échantillons. On distingue de part et d'autre de l'éprouvette les capteurs de force (de 10, 25 ou 40N) et le capteur de déplacement laser. La sollicitation des éprouvettes est réalisée soit par le moteur DC, soit par le transducteur piézoélectrique. Ce dernier permet également de solliciter les échantillons en fatigue. La taille totale de l'appareil permet de pouvoir réaliser des essais in situ sous MEB.



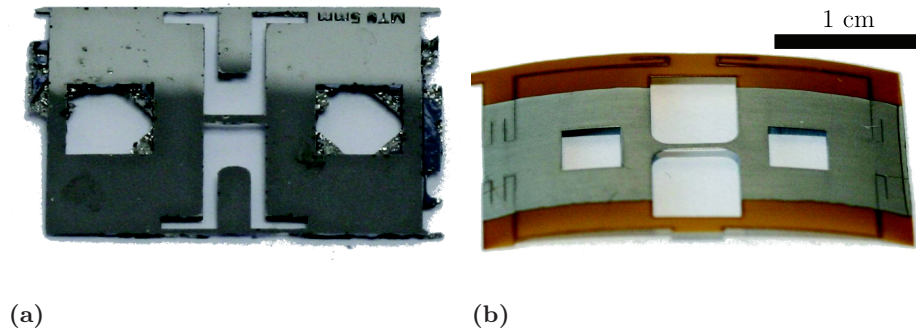
**Figure 3.28** – Micromachine de traction pour observation sous microscope optique ou MEB. [Malhaire et al., 2009]

Le protocole des essais est schématisé sur la figure 3.29. L'éprouvette (a) est fixée avec des vis sur les supports dont le parallélisme et la hauteur relative ont été vérifiés

préalablement (b). Puis les raidisseurs de chaque côté du dogbone sont coupés, soit avec une mini scie, soit par une attaque chimique si la solidité des éprouvettes est critique (c). Le test est enfin réalisé (d). On récupère alors les courbes forces déplacement ainsi que les images optiques ou MEB de l'essai.



**Figure 3.29** – Procédure de fixation des éprouvettes de micro-traction [Malhaire et al., 2007].



**Figure 3.30** – (a) Epreuve de traction de verre métallique après gravure pour un film de  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur de verre métallique ZrNi et (b) épreuve de microtraction composite Pyralux/film mince de verre métallique de  $2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. La longueur utile du dogbone est de 5 mm dans les deux cas.

La photo 3.30(a) montre une éprouvette de traction obtenue à partir des éprouvettes réalisées sur le masque pour les dépôts sur silicium. Ici, la gravure n'était pas parfaite et la poutre pas totalement relâchée. La seconde éprouvette 3.30(b) constitue une solution alternative à la précédente. Elle consiste à déposer le film mince sur un substrat de polymère en Pyralux prédécoupé au laser. Le dépôt a été réalisé avec un wafer de silicium comme masque dans lequel un orifice a été gravé au TMAH. Cette plaque permet ainsi de fixer le substrat en polymère sur le support du bâti de dépôt. Les essais de traction sur ces composites devaient permettre de remonter aux propriétés mécaniques des films

Module d'Young E (MPa) du polymère	2500
Epaisseur du polymère (mm)	0.04
Module d'Young E supposé (MPa) du film de verre métallique	90000
Epaisseur du verre métallique (mm)	0.001
Longueur de l'éprouvette (mm)	5
Largeur de l'éprouvette (mm)	1
Module apparent de l'éprouvette composite (MPa)	4630

**Table 3.3** – Données et résultats théoriques du calcul du module apparent.

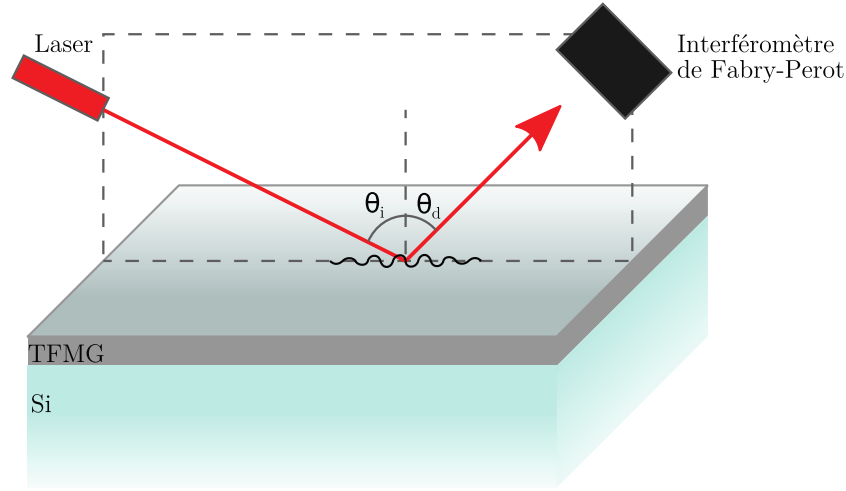
minces via des lois de mélanges et les propriétés du polymère résumées dans le tableau 3.3. Malheureusement, du fait de problèmes techniques survenus sur le bâti de pulvérisation, le développement des premières poutre n'a pas pu être suffisamment optimisé. Pour les secondes, des erreurs de manips sont à l'origine de courbes de traction inexploitable.

### 3.3.2 Détermination des propriétés élastiques par diffusion Brillouin

Des mesures de diffusion Brillouin (BLS) et d'acoustique picoseconde PU ont été réalisées respectivement au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM-CNRS) de Villeteuse par P. Djemia et à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) de Paris par L. Belliard. Au cours d'une mesure par diffusion Brillouin (ou BLS pour Brillouin Light Scattering), un faisceau laser, source monochromatique, est envoyé en incidence rasante selon un angle  $\theta_i$  (cf figure 3.31) sur la surface d'un échantillon, opaque dans le cas des verres métalliques, qui réagit alors comme un miroir [Moch et al., 2001]. La lumière diffusée est collectée pour analyser sa polarisation et sa fréquence. En diffusion Brillouin, l'utilisation d'un interféromètre de Fabry-Perot permet d'obtenir un contraste important sur les spectres de fréquence, dans une gamme proche du gigahertz<sup>2</sup>. Le déphasage introduit dans la lumière diffusée provient de la propagation d'une onde acoustique entre les atomes du matériau sous l'impact du faisceau laser. A partir de ces mesures, les constantes élastiques du matériau peuvent être calculées.

A partir de la loi de Hooke généralisée  $\sigma = C\epsilon$  où C est la matrice de rigidité et en supposant les films minces comme étant isotrope, la matrice de rigidité peut s'écrire sous la forme suivante :

2. La diffusion Raman, avec un principe analogue, convient plus à l'analyse des gammes de fréquences au dessus de la centaine de gigahertz



**Figure 3.31** – *Principe de la diffraction Brillouin.*

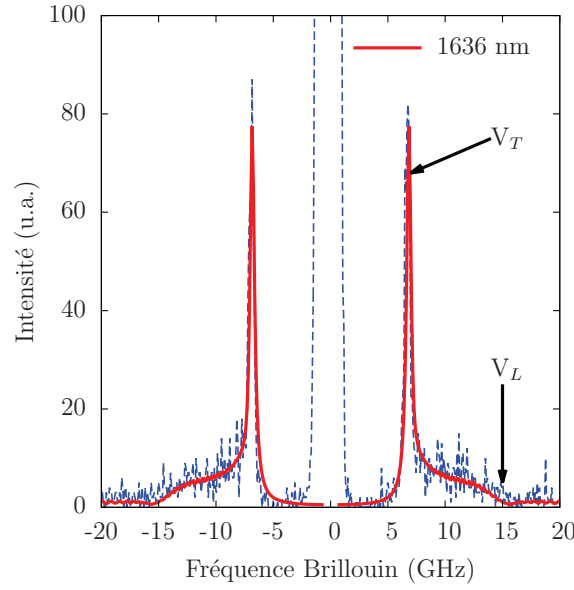
$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix}$$

Un spectre de lumière diffusée est visible sur la figure 3.32, ici pour un film de 1700nm. Le pic élastique de Rayleigh à 0 Hz correspond au signal parasite de la réflexion élastique du faisceau incident sur la surface sans déphasage. Vers 7-8 GHz, on observe le pic inélastique de Rayleigh, permettant de mesurer la vitesse de l'onde de surface de Rayleigh  $V_R$ . À partir de cette valeur, on peut déterminer la vitesse transverse  $V_T$  selon l'équation 3.11 avec  $b$  un coefficient dépendant peu de  $C_{44}$  et de  $C_{11}$ , les coefficients élastiques de la matrice de rigidité qui nous intéressent par la suite. La fréquence à laquelle s'annule l'intensité sur la figure 3.32 permet de déterminer la vitesse longitudinale  $V_L$  [Signoriello et al., 2006].  $C_{44}$  et  $C_{11}$  sont déterminées ensuite avec les équations 3.12 et 3.13.

$$V_R = b.V_T \quad (3.11)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (3.12)$$

$$V_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (3.13)$$



**Figure 3.32** – Spectre de diffusion Brillouin obtenu sur un échantillon de 1636 nm d'épaisseur, et modèle (en rouge) de la courbe permettant de détecter les fréquences correspondantes aux vitesses Transverse  $V_T$  et Longitudinale  $V_L$ .

Finalement, les coefficients de la matrice de rigidité  $C_{44}$  et  $C_{11}$  permettent, à partir des relations 3.16 et 3.17 pour un matériau isotrope et de la détermination de deux paramètres indépendants, de calculer le module d'Young  $E$ , le coefficient de poisson  $\nu$  et le module d'élasticité isostatique ou module de compressibilité  $B$  (Bulk modulus en anglais) selon les équations 3.18, 3.19 et 3.20.

$$\lambda = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) \quad (3.14)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.15)$$

$$C_{11} = \lambda + 2\mu \quad (3.16)$$

$$C_{44} = \mu = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (3.17)$$

$$E = \frac{\mu \cdot (3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (3.18)$$

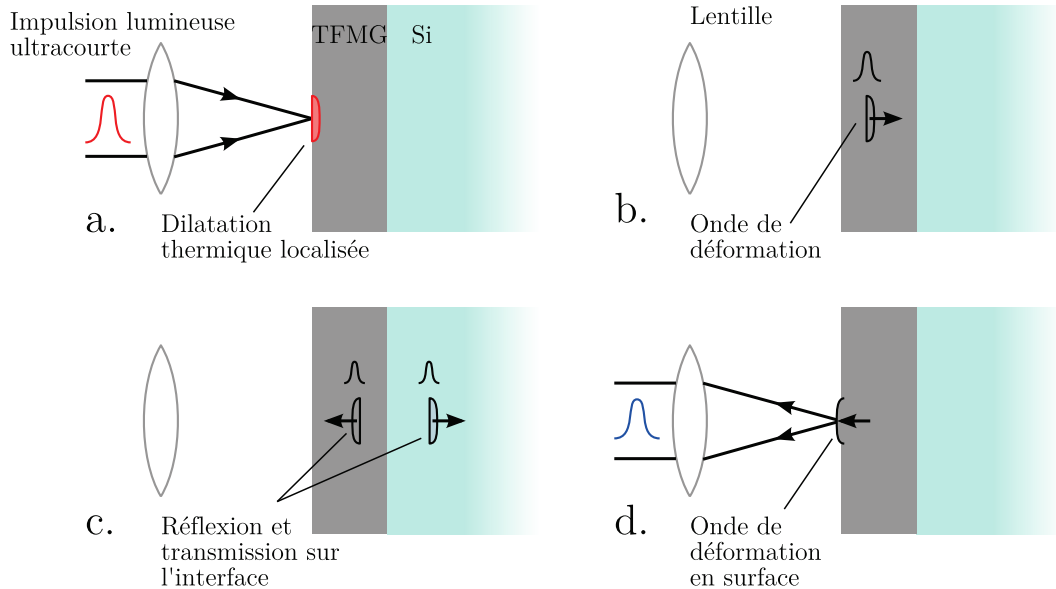
$$\nu = \frac{\lambda}{2 \cdot (\lambda + \mu)} \quad (3.19)$$

$$B = \frac{E}{3.(1 - 2\mu)} \quad (3.20)$$

Dans le cas des matériaux opaques, les mesures par diffusion Brillouin s'affranchissent de l'influence du substrat jusqu'à une épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde du laser, ici 250 nm.

En deçà de 250 nm, on a recours à l'acoustique picoseconde (ou PU pour Picosecond Ultrasonic), dont le principe est représenté sur la figure 3.33 à partir de la théorie de Thomsen [Thomsen et al., 1984]. Une impulsion lumineuse ultracourte est émise puis condensée à la surface d'un film mince (a). Elle provoque alors une dilatation thermique locale. Cette dernière entraîne alors une onde de déformation locale qui va se propager longitudinalement dans le film (b). Puis cette onde de déformation est réfléchiée en partie sur l'interface film mince / substrat (c). La modification de la réflexion d'une source lumineuse sur la surface du film est due au retour à la surface du film mince de l'onde de déformation (d). On extrait alors la vitesse de propagation longitudinale de l'onde qui permet de calculer  $C_{11}$  moyennant la connaissance de l'épaisseur de la couche mince à partir de l'équation 3.21 ou  $t_p$  est le temps mis pour parcourir l'épaisseur  $e$  supposée déterminée en aller-retour.

$$V_L = \frac{2 * e}{t_p} \quad (3.21)$$

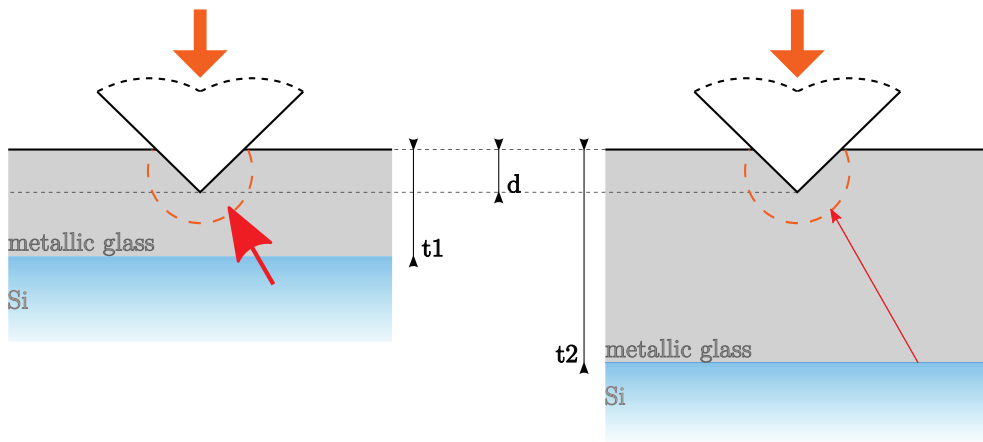


**Figure 3.33** – Schéma du principe de la technique d'acoustique picoseconde.

### 3.3.3 Nanoindentation

#### 3.3.3.1 Réflexion sur la nanoindentation sur films minces

Dans les essais de nano indentation classiques sur BMG, le matériau est considéré comme étant infini par rapport à la taille du volume sollicité en contrainte et en déformation. Il est alors possible de travailler suivant tous les paramètres possibles : enfoncement, vitesse de sollicitation, angle de l'indenteur. En faisant varier la profondeur, on peut étudier des effets d'échelle extrinsèques au matériau comme la sollicitation. Plus on indente le film, plus le champ de sollicitation augmente. Si l'on veut étudier les effets d'échelle intrinsèques, il importe d'étudier des volumes de matériau différents. Dans le cas de films minces, si l'on décide de ne faire varier que l'épaisseur mais que l'on garde la profondeur d'enfoncement  $d$  constante comme sur la figure 3.34, les champs de déformation ou de contrainte sont équivalents (délimités par les cercles en pointillés). Mais pour le film d'épaisseur  $t1$ , le champ de déformation va être d'autant plus soumis à l'influence du substrat (flèches) que celui-ci est proche. De fait, il devient délicat d'étudier un matériau d'épaisseur variable à enfoncement fixe uniquement. De part la nature des films minces sur un substrat, il sera intéressant de considérer le rapport d'enfoncement (%), défini comme le rapport de la profondeur maximale d'enfoncement de l'indenteur sur l'épaisseur du film.



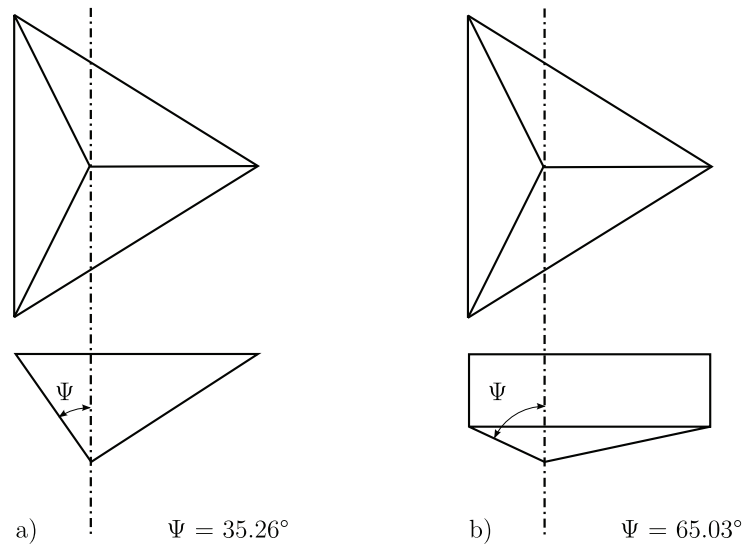
**Figure 3.34** – Schéma représentant l'influence du substrat (flèche) à profondeur équivalente  $d$  sur le champ de déformation, ou de contrainte, symbolisé par le cercle en pointillé.

#### 3.3.3.2 Définitions des pointes

Deux types d'indenteur ont été choisis au cours de cette thèse.

La figure 3.35 montre les différences d'angle  $\psi$  de l'axe à la surface pour des indenteurs Berkovich et Cube Corner. Le Berkovich est classiquement utilisé en nano indentation. L'angle du Cube Corner est plus aigüe que le Berkovich. Il servira donc pour les essais





**Figure 3.35** – a) Indenteur Cube Corner (ou coin de cube) avec un demi angle au sommet  $\psi=35.26^\circ$  et b) indenteur Berkovich avec  $\psi=65.03^\circ$ .

de nano flexion car il permet d'atteindre des enfoncements plus importants car la surface ne viendra pas tangenter les éprouvettes de flexion et ainsi fausser la position de la force appliquée.

### 3.3.3.3 Machines de nanoindentations et protocoles

Les essais de nano indentation ont été réalisés avec des pointes Berkovich. Une première série d'essais a été réalisée au laboratoire SIMaP avec Marc Verdier. Cette série a permis d'étudier 5 épaisseurs selon des profondeurs et des rapports d'enfoncements variables. La seconde série a été conduite par Audrey Favache du laboratoire IMAP à Louvain-La-Neuve en Belgique sur 7 épaisseurs avec pour objectif d'une part de vérifier les essais précédents, et d'autre part de réaliser des essais semblables à des essais de fluage. Le tableau 3.4 résume les points de comparaison entre les séries de mesures effectuées. Le choix des vitesses de sollicitation et les profondeurs d'enfoncement sont expliquées par la suite. Les indentations ont été réalisées en mode CSM (pour Continuous Stiffness Measurement). Ce mode consiste à effectuer un chargement sur lequel est superposé de petites oscillations de charges/décharges afin de pouvoir extraire l'évolution du module d'Young au cours d'un essai. Chaque série d'essais est répétée plusieurs fois afin de vérifier la répétitivité des mesures, soit en lignes, soit selon une matrice 3\*3. Les essais de fluage sont réalisés avec une charge simple avec des vitesses de chargement variables suivie de maintiens de 10 secondes à charge constante.

Laboratoire	SIMAP (Grenoble)	IMAP (LLN)	
Mode d'indentation	CSM	CSM	indentation simple
Sollicitation	$\dot{\varepsilon}=0.05 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\varepsilon}=0.05 \text{ s}^{-1}$	0.1, 1, 10 mN/s
Répétition	6	2*9 (deux positions)	9
Motif	en ligne	matrice 3*3	
Epaisseur (nm)	340, 400, 585, 830, 1435	<b>104</b> , 340, 390, 455, 670, 960, 1665	

**Table 3.4** – Résumé des essais de nanoindentation. A noter qu'à part les épaisseurs de 104 et 455 nm qui sont en plus, les différences entre les épaisseurs des séries viennent de la position sur le wafer et il s'agit bien des mêmes dépôts.

### 3.3.3.4 Profondeurs et rapports d'enfoncement

Le tableau 3.5 présente les épaisseurs de films utilisées, les profondeurs maximales atteintes par l'indenteur et les rapports de l'enfoncement maximal sur l'épaisseur correspondant. Les rapports d'enfoncements ont été choisis de sorte à couvrir une gamme d'expérimentation la plus large possible en fonction des capacités du nano indenteur, des épaisseurs des films et de la nécessité d'avoir des rapports d'enfoncement égaux. La force maximale admissible limite les essais à une profondeur de 500 nm, le défaut de pointe de l'indenteur Berkovich supposé de quelques dizaines de nanomètres peut limiter l'analyse des essais à faibles profondeurs et donc principalement sur les petites épaisseurs. On s'intéresse donc à des variations du rapport d'enfoncement entre 10 et 75 % pour le plus petit film. En revanche, cela limite fortement les essais sur les films les plus épais ou on ne peut pas aller au delà de 25 % sans dépasser les capacités de la machine. Cependant, on peut légitimement se poser des questions sur la réponse d'un essai d'indentation sur toute l'épaisseur du film, au risque d'indenter le substrat, à tout le moins d'avoir une forte influence de celui-ci sur l'essai.

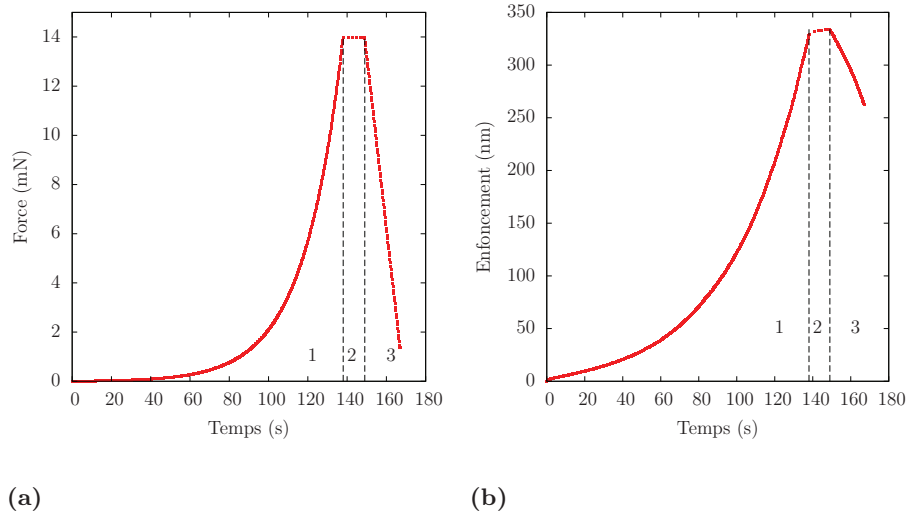
Epaisseur (nm)	165	343	400
enfoncement (nm)	16,41,82,124	34,86,171,257	40,100,200,300
Rapport d'enfoncement (%)	10,25,50,75	10,25,50,75	10,25,50,75
Epaisseur (nm)	585	829	1434
enfoncement (nm)	58, 146, 293	83, 207, 414	143, 358
Rapport d'enfoncement (%)	10, 25, 50	10, 25, 50	10, 25

**Table 3.5** – Récapitulatif des épaisseurs des films minces, des profondeurs maximales souhaitées et des rapports de la profondeur sur l'épaisseur correspondants.

### 3.3.3.5 Vitesse de sollicitation

Les essais d'indentation sur les verres métalliques sont bien souvent contrôlés en force ou en déplacement et les grandeurs constantes correspondantes sont la vitesse de mise en charge (N/s) ou la vitesse de déplacement de l'indenteur (nm/s) [Schuh and Nieh, 2003].

Les essais réalisés dans cette étude ont été contrôlés avec une vitesse de déformation constante de  $0,05 \text{ s}^{-1}$ . Le choix d'une vitesse de déformation constante est imposé par la volonté de pouvoir distinguer des changements dans les mécanismes de déformations. Pour ce faire, il faut pouvoir étudier des champs de déformation similaires et donc à rapports d'enfoncement équivalents. Mais du coup, la profondeur de l'indenteur change et à vitesse de déplacement ou de mise en charge constante pourrait donner des résultats différents quant à l'interprétation des mécanismes comme la taille des pop in dans le cas des essais de Schuh et al [Schuh and Nieh, 2003]. Il convient alors d'adapter la vitesse de mise en charge afin d'obtenir une vitesse de déformation constante dont l'allure est représentée sur la figure 3.36(a). On distingue sur ce type de courbe 3 domaines : un domaine à vitesse de mise en charge variable, un second à force constante et enfin un domaine à vitesse de décharge constante. On constate sur la courbe 3.36(b) que sur la vitesse de déplacement de l'indenteur dans le film présente également 3 domaines mais sans variation linéaire susceptible d'évaluer les essais à vitesse d'enfoncement constante. La valeur de la vitesse de déformation est choisie de sorte qu'elle soit suffisamment rapide pour éviter les problèmes de dérives thermiques de la machine, inhérentes à tout essai sur des temps longs, mais suffisamment lente pour observer des phénomènes susceptibles de nous intéresser dans le cas des verres métalliques.



**Figure 3.36** – (a) Courbe de la force appliquée par l'indenteur sur le film en fonction du temps et (b) courbe du déplacement de l'indenteur dans le film en fonction du temps. Les domaines 1, 2 et 3 correspondent respectivement à la charge, au maintien en force et à la décharge.

### 3.3.4 Nanoflexion

Les essais de flexion et le développement des protocoles associés ont été réalisés à Rennes au laboratoire LARMAUR avec Mariette Nivard et Ludovic Charleux avec un nano indenteur Hysitron TI 950 TriboIndenter. Des caractéristiques ont été décrites au paragraphe 3.2.2.5. Parmi les nombreux intérêts de cet outil, ceux ayant une importance pour notre étude sont la possibilité de pouvoir imager et solliciter les poutres. Ainsi, le nanoindenteur peut être utilisé en mode SPM (*Scanning Probe Microscope*), permettant d'imager avant et après sollicitation une zone de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  comme un AFM (*Atomic Force Microscope*). Un AFM permettrait d'obtenir de meilleurs images, mais l'utilisation en tant qu'actuateur donnerait de mauvais résultat de part la difficulté à mesurer les efforts. Le choix du nano indenteur en tant qu'actuateur est pertinent d'après les gammes de forces pour avoir des mesures force-déplacement propres et la qualité des images suffisantes pour positionner précisément la pointe. Les essais ont été réalisés avec une pointe "cube corner". Une attention particulière a été accordée à l'orientation de la pointe par rapport à l'orientation de la poutre. Une des faces doit être parallèle à l'encastrement et l'arrête opposée doit indiquer la pointe de la poutre. Ceci permet de retarder l'instant où la pointe tangente la poutre ailleurs qu'au sommet de la pointe.

### Mise en place de l'échantillon

Les essais sont réalisés sur les plaques entières, car elles permettent notamment une protection optimale des éprouvettes avec l'utilisation de boîtes dédiées au transport. Ensuite, cela facilite le repérage des instances et donc la détermination des épaisseurs, et évite le recours au clivage hasardeux ou à la découpe qui pourrait endommager les poutres. Sur la machine, l'utilisation d'un porte échantillon assure une bonne rigidité du support et offre la possibilité de mettre deux plaques à la fois. En revanche, il est apparu indispensable de solidariser les plaques et le porte échantillon par des petites pointes de super glue, du fait de difficultés rencontrées lors de l'utilisation du mode SPM. En effet, même les efforts a priori faibles étaient suffisants pour faire glisser la plaque sur la platine. Enfin, les balayages pour imager des éprouvettes impliquent des temps de manipulation non négligeables (par opposition au MEB par exemple). La dérive thermique est donc un élément important à maîtriser pour l'imagerie comme pour les essais. Pour la minimiser, la machine est dans une enceinte fermée avec peu de sources de chaleur (moteurs électriques utilisés au minimum, éclairages LED) et les plaques sont introduites dans l'enceinte une nuit avant tout essai afin de garantir une bonne stabilité en température et de réduire les risques de dérives thermiques.

### Repérage de l'instance

A partir d'une carte du masque, on place grossièrement l'instance voulue sous la lumière fournie par l'optique du microscope à l'aide de la platine de translation XY, qui assure des déplacements avec une précision de l'ordre du micron. Une première approche fine est ensuite réalisée avec la visée optique permettant un grossissement suffisamment important pour repérer les poutres de 10  $\mu\text{m}$ . L'approche finale est réalisée avec le scanner piézo-électrique de la tête du nanoindenteur utilisé en mode SPM. Il permet alors d'imager la surface où l'on se trouve. Une nouvelle approche avec la table XY permet de se placer au plus proche de l'éprouvette puis le positionnement est finalisé avec le piézo du nanoindenteur avec une précision de quelques nanomètres. Avant l'essai, l'éprouvette est imagée à l'encastrement en SPM.

### Sollicitation de la poutre

Dans le but de déterminer le module, la technique de Guo et al a été utilisée. Elle repose sur une série de trois essais de flexion dans le domaine élastique, espacé de 1  $\mu\text{m}$ . La définition classique de la rigidité est le rapport de la force  $F$  par le déplacement de la poutre au point d'application de la force :

$$R = \frac{F}{f(L)} \quad (3.22)$$

A partir de l'expression 4.32 de la flèche en  $L$  :

$$R = \frac{-E.w.t^3}{4.L^3} \quad (3.23)$$

$E$  peut alors s'exprimer facilement en fonction de  $R$  par l'expression :

$$E = \frac{-4.F.L^3}{f(L).w.t^3} = \frac{-4.L^3}{w.t^3} \times R \quad (3.24)$$

L'un des inconvénients de cette mesure est que du fait de la forme imparfaite des éprouvettes, il est difficile d'avoir une très bonne précision sur  $L$ , surtout si la position de la platine change, notamment sur les grandes poutres où l'on atteint les limites de déplacement de la colonne nano.

L'astuce développée par Guo est d'effectuer 3 essais de flexion espacés d'une distance connue (1  $\mu\text{m}$  dans notre cas) donnant alors 3 rigidités en fonction de la position relative [Guo et al., 2011]. A partir de l'expression 3.25 et de la courbe  $R'$  en fonction des positions relatives  $L_0$ ,  $L_0+d$ ,  $L_0+2D$ , une régression linéaire permet de déduire le coefficient  $p$  qui vérifie l'équation 3.26 et qui permet d'exprimer  $E$  avec la formule 3.27.

$$R' = R^{-\frac{1}{3}} = \frac{-L}{t} \cdot \left(\frac{E.w}{4}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.25)$$

$$p = \frac{-1}{t} \cdot \left( \frac{E \cdot w}{4} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.26)$$

$$E = \frac{-4 \cdot p^{-3}}{w \cdot t^{-3}} \quad (3.27)$$

Une fois le module déterminé on refait le calcul inverse pour calculer la position initiale  $L_0$  telle que :

$$L = -R^{-\frac{1}{3}} \cdot \left( \frac{E \cdot w \cdot t}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.28)$$

Parmi les avantages de cette technique, on notera que l'on s'affranchit des erreurs sur la distance à l'encastrement, l'erreur se limitant à  $\pm 2-3$  nm dûs au mouvement de la tête nano. On évite également le besoin de déterminer le coefficient de Poisson comme c'est le cas en nano indentation ou en diffraction Brillouin.

**Difficultés rencontrées** Comme on l'a vu lors du dimensionnement des éprouvettes de flexion, il est impossible d'induire une déformation plastique dans les éprouvettes des films les plus minces en respectant les contraintes géométriques de la RDM. Expérimentalement, il a fallu se rapprocher de l'encastrement pour pouvoir solliciter les petites éprouvettes en flexion. Dans ces conditions, la méthode de Guo n'est plus applicable. De plus, la petite taille des éprouvettes et leurs formes imparfaites introduisent des erreurs supplémentaires. La définition de la lithographie crée des congés non souhaités à l'encastrement et augmente la largeur de la poutre à l'encastrement. Le lift off laisse parfois des bavures sur les bords des éprouvettes comme en témoignent les images SPM, qui modifient le moment d'inertie des poutres et augmentent la rigidité de la poutre et biaise donc le calcul du module d'Young. Enfin les films les plus épais ne permettent plus de négliger la contrainte de cisaillement pour des essais près de l'encastrement. Enfin il faudrait aussi tenir compte de la sous gravure. Ces paramètres ne permettent pas en l'état d'obtenir des résultats exploitables en flexion pour les petites éprouvettes.

### Solutions apportées sur les courbes contrainte-déformation

- La largeur des poutres est mesurée à partir des images SPM. A titre d'exemple, les poutres de  $2 \mu\text{m}$  de large mesurent environ  $4 \mu\text{m}$  du fait des congés.
- Le calcul de la contrainte est maintenu à partir de la force.
- Le calcul de la déformation est maintenu, mais il est corrigé en prenant en compte le module d'Young obtenu à l'aide de la diffusion Brillouin.

## Résumé

Ce chapitre regroupe l'ensemble des techniques et protocoles d'expérimentations spécifiques à ces travaux de thèse et qui sont issus pour la plupart du domaine de la microélectronique.

- Toutes les étapes essentielles à l'élaboration d'éprouvettes mécaniques sur des films minces, en partant de la description des substrats de silicium employés jusqu'à l'obtention d'éprouvettes relâchées par gravure chimique en phase humide sont expliquées.
- Une description détaillée du design des masques utilisés présente l'intérêt de chaque éprouvette. Ainsi, toute une gamme d'éprouvette de flexion a été développée. Elle doit permettre l'estimation du module d'Young, de la limite élastique et de la plasticité des films minces. Des éprouvettes de traction destinées à des observations in situ sous MEB et MET ont été prévues mais aucun résultat mécanique exploitable n'a pu être obtenu.
- Les machines et les protocoles sont décrits selon leurs spécificités par rapport aux essais réalisés. Un dispositif de traction in situ développé au laboratoire SIMaP est présenté. Les principes de la diffusion Brillouin et de l'acoustique picoseconde sont abordés. Enfin l'utilisation de nano indenteurs est explicitée selon leur utilisation : en tant qu'outil classique pour des essais de nano indentation ou en tant qu'actionneur mécanique pour des essais de flexion.

## CHAPITRE 4

---

### Analyse du comportement mécanique



---

Les différents types d'essais réalisés sur les films minces amorphes présentent des avantages et des inconvénients différents comme on l'a vu au chapitre précédent. Cela leur confère une complémentarité intéressante et a permis de recouper les résultats obtenus afin de décorer les réponses des films avec leurs propriétés intrinsèques des effets extérieurs comme les influences du substrat ou des machines d'essais.

Tous les essais ont été analysés vis à vis de l'existence ou non d'effets d'échelle sur les propriétés des films minces. Dans la mesure du possible, tous les résultats sont confrontés à ceux obtenus pour des verres métalliques base Zr issus de la littérature.

- Une première partie traite de l'évolution des constantes élastiques des films minces avec l'épaisseur. Ces premiers résultats sont d'autant plus intéressants qu'ils ont été obtenus en partie avec les mesures de diffusion Brillouin, technique qui permet de s'affranchir du substrat.
- La cohérence des résultats de diffusion Brillouin avec ceux des essais de nano indentation permet de confirmer les premiers et de considérer les seconds comme fiables, tout en tenant compte des éventuels défauts des essais de nano indentation comme l'influence du substrat. En plus des propriétés classiques, cela permet d'appréhender des paramètres moins classiques comme l'évolution des taux de dissipation d'énergies en fonction de l'épaisseur ou encore d'observer des effets de relaxation dans les verres.
- Les essais de nano indentations donnent une première approche du comportement plastique des films minces. Les essais de nano flexions offrent la possibilité d'observer plus finement le comportement mécanique des films et permet d'observer plus aisément les résultats des mécanismes de déformations avec l'apparition de bandes de cisaillement le cas échéant.
- Une discussion sur l'évolution des mécanismes de déformation dans les films mince est enfin proposée au regard des résultats obtenus et de ceux de la littérature.

## 4.1 Évaluation des constantes élastiques par diffusion Brillouin

Les constantes élastiques sont obtenus à partir des mesures de diffusion Brillouin (BLS) et des mesures d'acoustique picoseconde. Les méthodes et les calculs employés sont détaillés au paragraphe 4.1. Les valeurs des coefficients élastiques sont calculés à partir de la masse volumique des films mince  $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$   $\rho$  estimée à  $7030 \text{ kg/m}^3$  (cf. paragraphe 2.2.5) et sont reportées dans le tableau 4.1. Le temps  $\delta t$  est le temps de parcours en picoseconde issu des mesures d'acoustiques picoseconde. Les coefficients  $C_{44}$  sont déterminés par la fréquence du pic de Raighleigh pour toutes les épaisseurs. Le coefficient  $C_{11}$  est déterminé par acoustique picoseconde pour les films de 100 nm (épaisseur inférieure à la longueur d'onde caractéristique du laser) et de 940 nm.

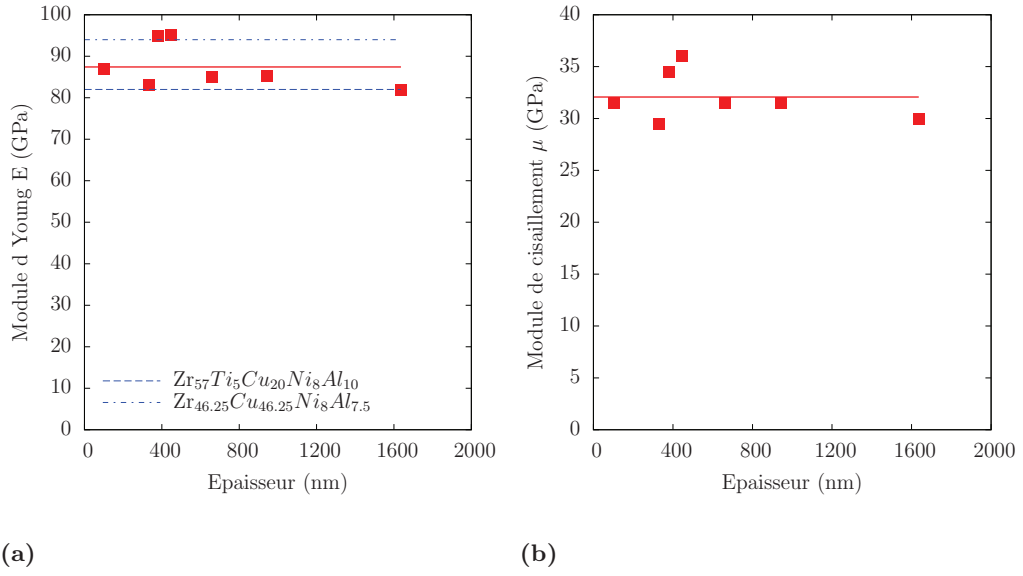
Epaisseur(nm)	$\Delta t$ (ps)	$C_{44}(\text{GPa})$	$C_{11} (\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$
100	43	31.5	170	116
330	128	29.5	160	104
380	161	34.5	160	94
450	205	36	168	101
660	296	31.5	153	95
940	423	31.5	139	90
1640	787	30	155	99

**Table 4.1** – Constantes élastiques déterminées à partir des mesures BLS et PU, avec une masse volumique  $\rho$  de  $7030 \text{ kg/m}^3$ .

Les figures 4.1(a) et 4.1(b) présentent respectivement la variation du module de Young et du module de cisaillement en fonction de l'épaisseur, qui ont été déterminés à partir des coefficients élastiques présentés dans le tableau 4.1 et des équations 3.18, 3.19 et 3.20 vues au paragraphe 4.1. Le module de Young varie entre 80 et 90 GPa pour toutes les épaisseurs. Ceci est conforme avec les valeurs de la littérature pour des verres métalliques base Zr comme  $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$  avec un module de Young de 82 GPa et  $\text{Zr}_{46.25}\text{Cu}_{46.25}\text{Al}_{7.5}$  autour de 93 GPa [Plummer and Todd, 2011]. Le module de cisaillement des films vaut entre 30 et 35 GPa, à comparer aux valeurs respectives de 30 et 34 GPa des bases Zr évoquées précédemment.

Ainsi les modules de Young et de cisaillement ne semblent pas varier avec l'épaisseur contrairement à ce que suggérait Li dans le cas du module de Young [Li et al., 2008]. Si les modules élastiques représentent la nature des liaisons atomiques dans un matériau, l'invariance des constantes élastiques confirme l'homogénéité des films d'une épaisseur à l'autre, et permet également de confirmer l'homogénéité en composition des films dans l'épaisseur comme cela a été vu au paragraphe 2.3.4.

A partir des constantes élastiques de la matrice de rigidité  $C$ , les coefficients de Pois-

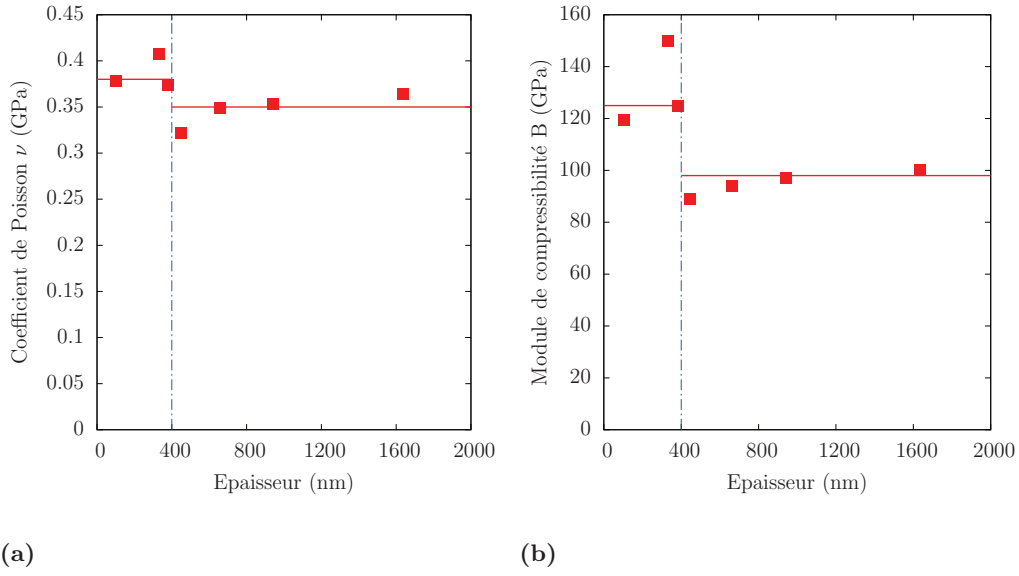


**Figure 4.1** – (a) Variation du module de Young en fonction de l'épaisseur selon la technique BLS et (b) variation du module de cisaillement. La moyenne du module de Young vaut 87,5 GPa et celle du module de cisaillement vaut 32 GPa et sont symbolisée par les droites continues. Les droites en pointillés donnent des ordres de grandeur pour des BMG bases Zr [Plummer and Todd, 2011].

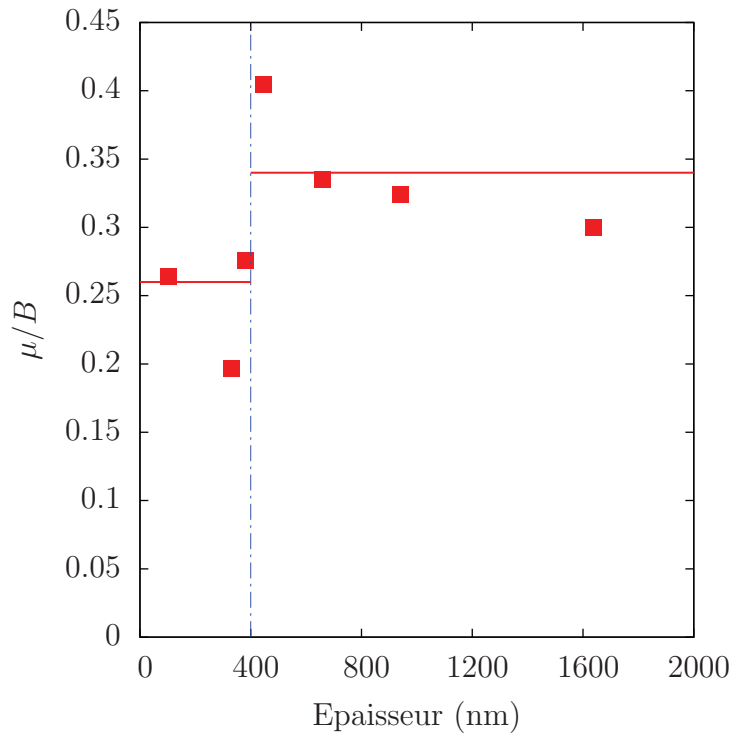
son  $\nu$  et les modules de compressibilité  $G$  des différents films ont été calculés et reportés dans les figures 4.2(a) et 4.2(b) en fonction de l'épaisseur. Dans les deux cas, on distingue l'apparition de deux populations dont les tendances relatives se démarquent bien des invariances de  $E$  et  $\mu$  vues précédemment. L'écart sur le coefficient de Poisson  $\nu$  est de 13% tandis que l'écart sur le module compressibilité  $B$  vaut environ 20 %. On notera également que la transition s'effectue pour des films de 400 nm. Ces coefficients valent respectivement 99.2 et 116 GPa pour les verres métalliques  $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$  et  $Zr_{46.25}Cu_{46.25}Al_{7.5}$  [Plummer and Todd, 2011] et correspondent au domaine des coefficients des films minces.

Les variations de  $\nu$  et  $B$  traduisent une sensibilité à la contrainte isostatique. Ainsi, les films les plus minces seraient plus difficiles à "compresser" que les films les plus épais. Cela pourrait être une conséquence de différences structurales dans les films du fait de leur épaisseur. Il est en effet envisageable que les films les plus minces sont plus stables du fait des tensions de surface par exemple. Les défauts structuraux seraient donc plus difficile à solliciter.

A partir des valeurs des coefficients élastiques, il est possible d'extraire des valeurs qualitatives sur le comportement des matériaux d'un point de vue plastique. Ainsi, Lewandowski et al ont mis en évidence une transition entre les matériaux fragiles et ductiles à partir de l'observation du rapport du module de cisaillement  $\mu$  et du module de compressibilité  $B$  [Lewandowski et al., 2005]. La figure 4.3 montre l'évolution du rapport  $\mu/B$  en fonction de l'épaisseur.



**Figure 4.2** – (a) Variation du coefficient de Poisson et (b) variation du module de compressibilité en fonction de l'épaisseur.

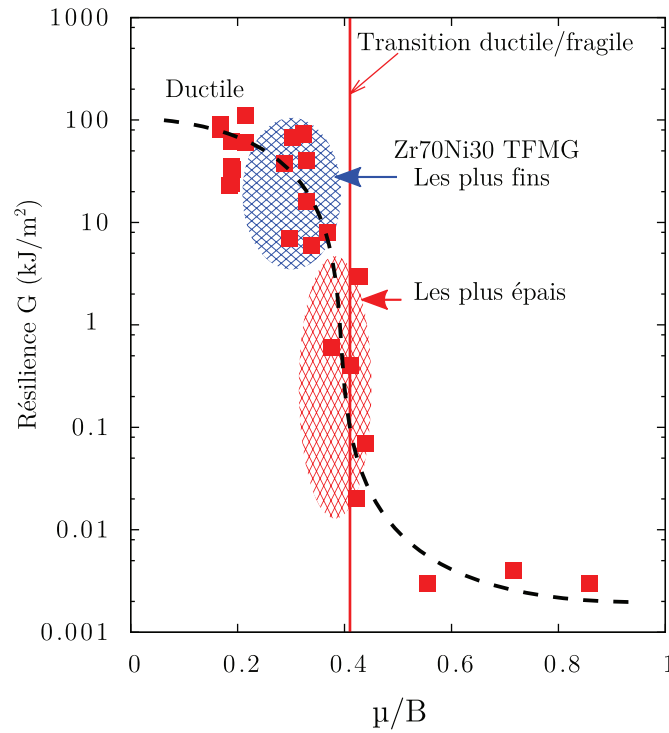


**Figure 4.3** – Variation du rapport  $\mu/B$  en fonction de l'épaisseur.

Le rapport  $\mu/B$  présente logiquement deux populations pour lesquelles la transition se situe autour des films de 400 nm d'épaisseur. Cependant la dispersion des mesures ne

permet pas d'être plus précis quand à l'évolution du rapport  $\mu/B$ , à savoir s'il s'agit d'une transition discrète ou continue.

La figure 4.4 rapporte les valeurs de la résilience  $G$  en fonction du rapport  $\mu/B$  calculées par Lewandowski et al à partir des constantes élastiques et des facteurs d'intensité de contrainte pour une grande variété de compositions avec des verres métalliques massifs bases Zr, Mg, Ce, Fe, Cu, Pd ainsi que des verres non métalliques comme des verres de vitre ou de la silice [Lewandowski et al., 2005]. Une transition très nette du rapport  $\mu/B$  se distingue autour de 0.4, indiquée par la droite verticale. Elle sépare ainsi les verres fragiles comme la silice (0.85) et le verre de vitre (0.71) des verres métalliques bases Pd (0.18-0.19), Pt (0.16), Zr (0.29) qui présentent un comportement ductile. Entre les deux populations se trouvent les verres métalliques bases Ce (0.42), Mg (0.44) ou Fe (0.42).

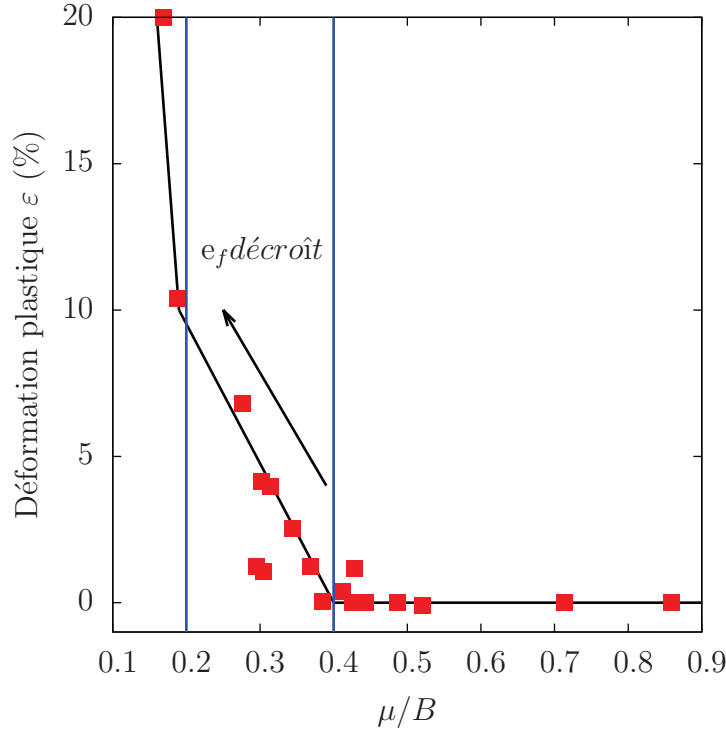


**Figure 4.4** – Evolution de la résilience de verres métalliques de compositions variées en fonction du rapport  $\mu/B$  (adapté de [Lewandowski et al., 2005]). La courbe en pointillés indique la tendance de la résilience. Les zones hachurées situent les domaines où se situent les valeurs des rapports correspondant aux films minces  $Zr_{70}Ni_{30}$  selon leurs épaisseurs.

A partir de la figure 4.3 et des valeurs de  $\mu/B$ , il est possible de déterminer dans quel domaine se situe chaque film mince. Ainsi, les films de moins de 400 nm ( $\mu/B \simeq 0.25$ ) présenteraient un comportement ductile tandis que les films les plus épais ( $\mu/B \geq 0.3$ ) auraient un comportement plus fragile. Cette transition ductile/fragile se situe donc dans le cas des films minces amorphes  $Zr_{70}Ni_{30}$  autour des films de 400 nm d'épaisseurs. Ceci confirmerait la présence d'un changement de comportement avec le changement d'échelle

et montre que la résilience augmente lorsque les épaisseurs des films diminuent.

Avec un raisonnement similaire, il serait possible de déduire quel sera le comportement plastique des films minces en comparant leurs rapports  $\mu/B$  à d'autres compositions [Plummer and Todd, 2011]. Ainsi, la figure 4.5 présente les déformations plastiques observées sur des verres métalliques en fonction du rapport  $\mu/B$  pour des compositions identiques à celles présentées sur le diagramme de Lewandowski et al.



**Figure 4.5** – Mesures des déformations plastiques observées sur des compositions diverses de BMG en fonction du rapport  $\mu/B$  (adapté de [Plummer and Todd, 2011]). Les droites verticales bornent le domaine correspondant au rapport  $\mu/B$  obtenus pour les TFMG ZrNi. La borne de gauche correspond au film le plus fin tandis que celle de droite au film le plus épais. La déformation plastique diminuerait avec l'augmentation de l'épaisseur.

Une transition nette est visible entre les verres avec une déformation plastique ( $\mu/B \leq 0.4$ ) et les verres n'en présentant pas ( $\mu/B \geq 0.4$ ). Cette transition coïncide avec l'observation de la transition ductile/fragile observée par Lewandowski et al. Selon Plummer et al, l'origine physique qui permet de prédire l'amélioration de la plasticité avec des faibles rapports  $\mu/B$  proviendrait de considérations énergétiques. Ainsi, un faible rapport  $\mu/B$  présente une faible énergie d'activation de la déformation plastique et une grande capacité de dissipation de l'énergie vis à vis de la rupture, et correspond donc aux verres métalliques les plus ductiles et présentant les plus grandes capacités de déformation plastique.

Dès lors, les diagrammes précédents permettent de prédire que les films les plus minces peuvent présenter une déformation plastique plus importante que les films épais. De plus, les transitions observées permettent également d'extraire une valeur critique de l'épaisseur pour laquelle il serait possible d'observer un changement de comportement. Pour les films minces  $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$  cette valeur serait proche de 400 nm.

## Résumé

La diminution de l'épaisseur des films ne conduit pas à l'observation de variation sur le module de Young  $E$  là où Dubach notait une légère diminution de  $E$  [Dubach et al., 2009] tandis que Li montrait une augmentation de  $E$  [Li et al., 2008]. De même le module de cisaillement  $\mu$  est invariant avec l'épaisseur. Ces constantes élastiques obtenues par diffusion Brillouin et acoustique picoseconde sont d'autant plus intéressante qu'elles reflètent uniquement les propriétés des films minces, sans artefact du substrat. Avec la composition constante dans l'épaisseur, l'invariance de ces constantes élastiques suggèrent des matériaux très proches en terme de structure atomique.

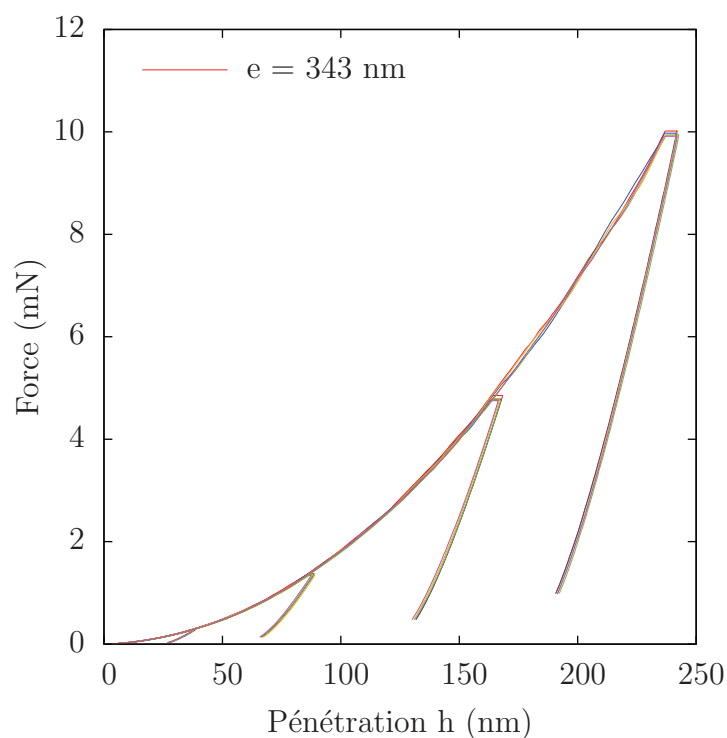
En revanche, le coefficient de Poisson  $\nu$  et le module de compressibilité diminuent quand l'épaisseur augmente, avec une transition pour les films minces proches de 400 nm. La confrontation des rapport  $\mu/B$  des différentes épaisseurs avec les rapports de matériaux de la littérature [Lewandowski and Greer, 2005, Plummer and Todd, 2011] suggère des différences au niveau de la valeur de la résilience et les capacités de déformations plastiques. Les films minces seraient ainsi plus résilients et autoriseraient des déformations plastiques plus importantes alors que les films les plus épais présenteraient un comportement plus fragile et des capacités de déformation moindres. Ces variations tendent à mettre en avant des différences de comportement avec les épaisseurs de films considérés, pour une transition autour de 400 nm.



## 4.2 Nanoindentation

### 4.2.1 Résultats préliminaires

Les courbes de nano indentation sur la figure 4.6 présentent l'allure générale de la force en fonction de la pénétration pour 6 essais par profondeur d'enfoncement. Il s'agit ici d'une épaisseur de 343 nm sollicitée avec des rapports d'enfoncement de 10, 25, 50 et 75 %. Les courbes se décomposent ici en une courbe de charge, une zone de palier en force (visible principalement pour les pénétrations de plus de 150 nm) et une décharge élastique. Quelque soit la pénétration dans le film ou l'épaisseur considérée, tous les essais sont superposés pour une épaisseur et une profondeur donnée. Ceci démontre la grande reproductibilité des essais de nano indentation sur film mince amorphe.



**Figure 4.6** – Courbes forces déplacement illustrant la reproductibilité des essais de nanoindentation sur les films minces amorphes. Essais de nanoindentation réalisés avec CSM sur un film de 343 nm pour des rapports d'enfoncement de 10, 25, 50, et 75 %.

Par la suite, toutes les valeurs extraites de l'analyse des courbes de nano indentation seront des moyennes relatives à chaque série d'essai. Statistiquement, les écarts types seront très faibles et seules les erreurs absolues des mesures seront représentées.

### 4.2.2 Evolution des courbes de charges en fonction de la pénétration

La courbe de charge peut être modélisée par une fonction parabolique de la forme de l'équation 4.1 avec  $P$  la charge de l'indenteur,  $h$  la pénétration et  $C$  le facteur de pré charge, homogène à une contrainte. Du fait de défauts sur les essais de nano indentation que l'on évoquera plus loin, il est mal aisé de déterminer directement sur la courbe de charge le coefficient  $C$  qui permet de définir les différentes courbes d'indentation. Pour cela, on a recours à l'équation linéaire 4.2. [Kumar et al., 2009]

$$P = C.h^2 \quad (4.1)$$

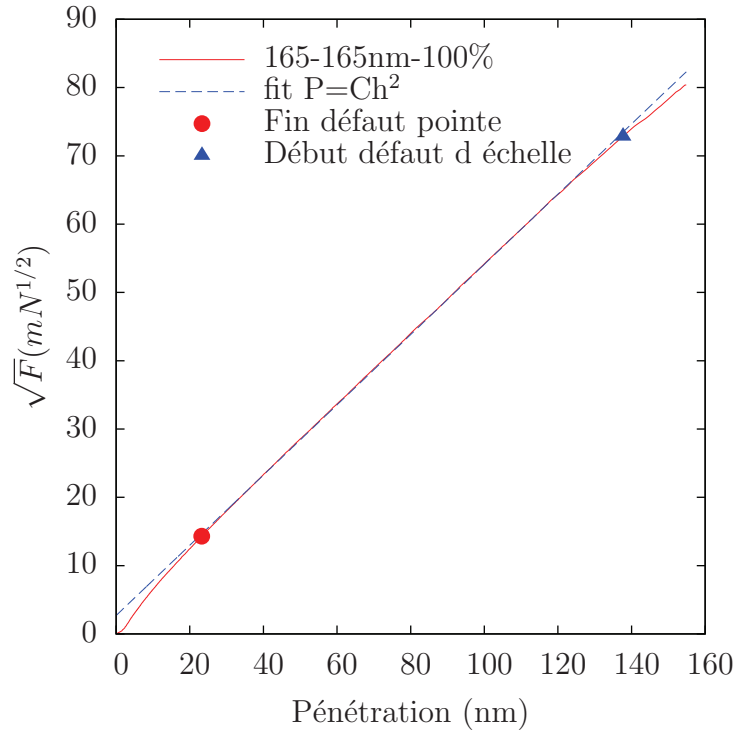
$$\sqrt{P} = \sqrt{C}.h \quad (4.2)$$

On peut ainsi déterminer aisément la pente de cette nouvelle équation puis  $C$ . Un exemple est représenté sur la figure 4.7, qui montre l'évolution de  $\sqrt{P}$  en fonction du déplacement  $h$ . En trait plein, l'essai de nano indentation présente 3 zones. La portion de courbe linéaire correspond à l'équation 4.2 et le fit correspondant à une équation linéaire est représenté par la droite en pointillé. Le défaut apparaissant en début de courbe, dont la fin est marqué par le rond, correspond en général à une combinaison entre un défaut de pointe de l'indenteur Berkovich qui peut être légèrement émoussé et un défaut de contact entre la pointe et la surface lors de la mise en contact.

L'ensemble des positions de fin de défaut de pointe des différents essais sont reportés sur la figure 4.8 en fonction de la profondeur maximale des essais. L'unique tendance qui se dégage de ces essais est que le défaut de pointe correspond globalement à une zone inférieure à 25 nm. Cela signifie d'abord qu'il s'agit bien d'un défaut d'expérimentation, et qu'il conviendra ensuite d'écarter les valeurs des grandeurs mesurées dans les premiers 25 nm. À noter que l'excellent état de surface des films minces amorphes permet de minimiser l'impact du défaut de pointe en évitant les défauts de contact dûs à la rugosité des films. Cela permet donc de prendre en compte les mesures dès 25 nm d'enfoncement.

A partir du coefficient  $C$  calculé et de l'équation 4.1, on peut tracer les courbes force déplacement sur la figure 4.9(a) ainsi que le modèle correspondant. On retrouve la position du défaut de pointe que l'on voit plus facilement sur le zoom de la figure 4.9(b). Sur certaine courbe, des petits écarts sont observés pour des grands enfoncements (triangle). Ces écarts surviennent généralement pour des rapports d'enfoncement supérieurs à 75% et correspondent probablement à des artefacts provenant de la présence du substrat. L'écart à l'autosimilarité dans ces cas là sera ignoré et les analyses ultérieures se porteront sur la zone entre les deux défauts observés.

L'évolution du préfacteur de charge est tracée en fonction de la profondeur figure 4.10

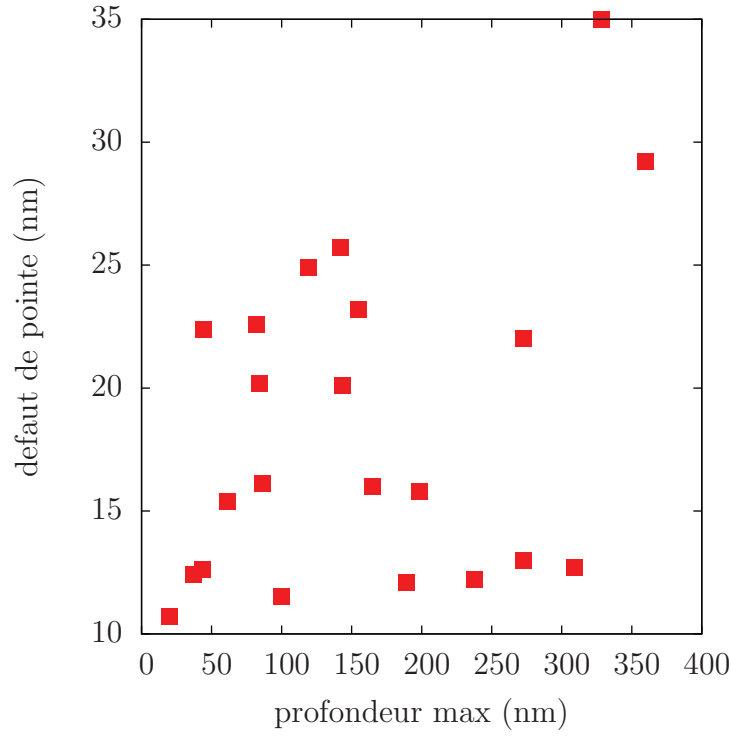


**Figure 4.7** – Courbe  $\sqrt{P} = \sqrt{C} * h$  permettant de déterminer  $\sqrt{C}$  puis  $C$  à partir de la régression de la droite. Les limites de validité des essais sont également matérialisées par le rond (fin du défaut de pointe) et par le triangle (début du défaut d'échelle).

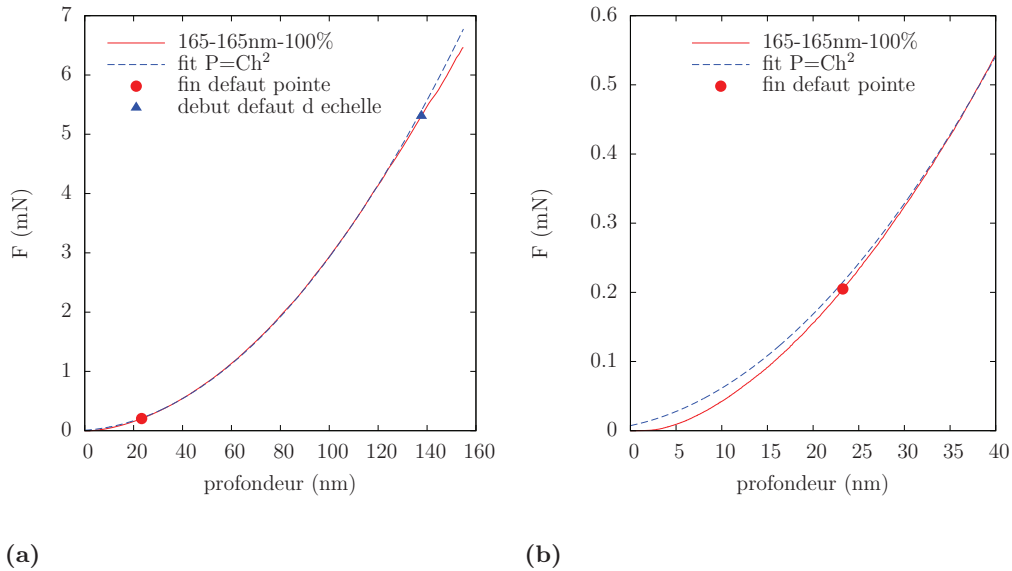
et du rapport d'enfoncement figure 4.11 pour toutes les épaisseurs. A épaisseur fixée, on constate que le préfacteur de charge ne présente pas de variation significative. Il ne dépend alors ni de la pénétration ni du rapport d'enfoncement.  $C$  est donc indépendant de l'enfoncement dans le cas des TFMG. Par la suite,  $C$  sera une moyenne des valeurs pour différents rapports d'enfoncement. Cette observation confirme en outre le caractère auto similaire des essais sur les films minces et ce même aux petits enfoncements. Cela permet également de tenir compte des essais effectués avec des rapports d'enfoncement importants. Cependant, nous écarterons les essais réalisés à plus de 70% d'enfoncement afin de s'affranchir des erreurs de mesures relatives à l'indentation complète d'un film mince dont l'interprétation serait complexe.

La figure 4.12 illustre l'évolution de  $C$  en fonction de l'épaisseur des films. La série 1 correspond aux valeurs moyennes des valeurs de  $C$  précédentes par épaisseur. La seconde série, réalisée sur une autre machine permet de valider les points précédents. A noter que la valeur moyenne de  $C$  pour une épaisseur de 100 nm a été ajoutée.

Les résultats des deux séries de mesures, faites sur deux machines distinctes, montrent d'abord que les résultats sont pertinents. Ensuite, les préfacteurs de charge diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur des films et semblent tendre vers une valeur constante proche

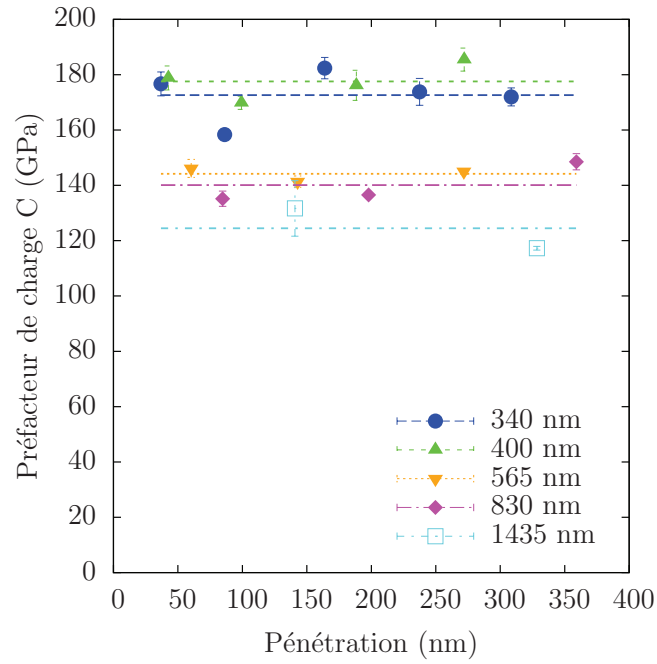


**Figure 4.8** – Variation de la fin du défaut de pointe en fonction de la profondeur max de l'indenteur.

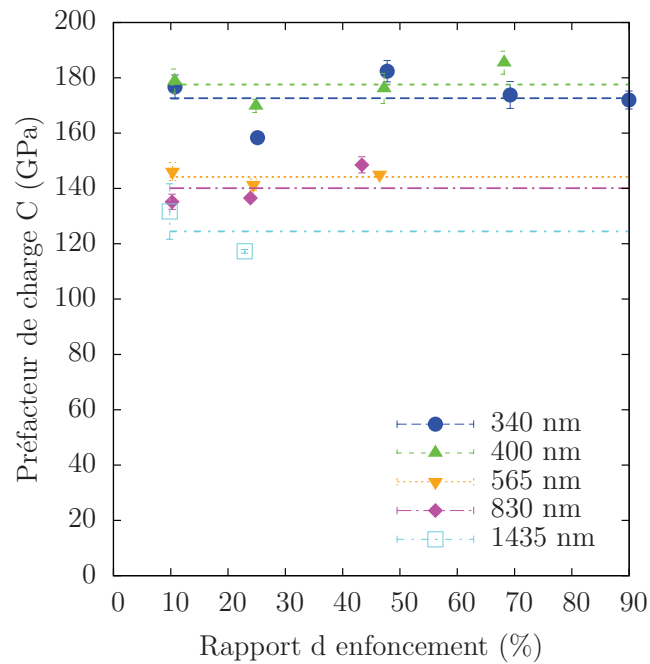


**Figure 4.9** – (a) Courbe d'indentation avec un rapport d'enfoncement de 100% sur un échantillon de 165 nm (b) et zoom sur la zone à faible enfoncement

de 100 GPa. Des mesures sur un film plus épais permettraient de vérifier cette tendance.

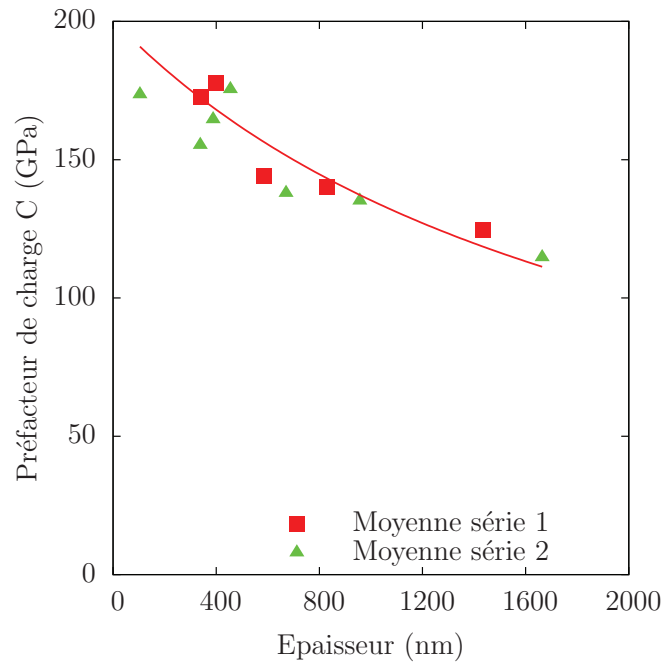


**Figure 4.10** – Evolution du préfacteur de charge en fonction de la profondeur maximale d'indentation.



**Figure 4.11** – Evolution du préfacteur de charge en fonction du rapport d'enfoncement.

Comme  $C$  caractérise la résistance à l'enfoncement du matériau, des variations de dureté sont envisageables avec la variation de l'épaisseur.



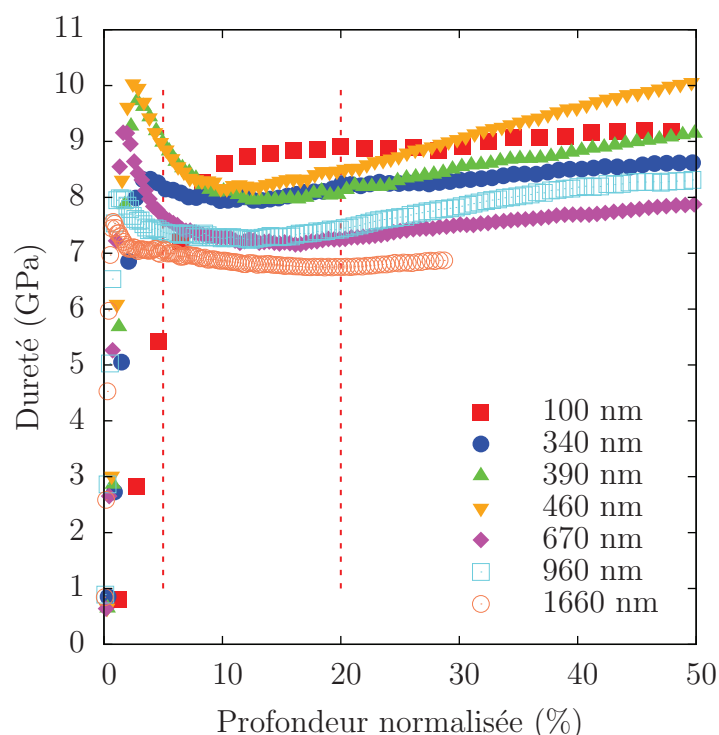
**Figure 4.12** – Evolution du préfacteur de charge  $C$  en fonction de l'épaisseur des films. La courbe sert de guide visuel pour indiquer l'évolution des valeurs de  $C$ .

Toutes les observations sur les variations de  $C$  ont des conséquences importantes pour la suite de l'étude des essais de nano indentation.

- Pour un film donné, le préfacteur de charge  $C$  est constant. Il est possible par la suite de s'intéresser exclusivement aux effets relatifs à l'épaisseur puisque l'on peut négliger les variations de  $C$  en fonction du rapport d'enfoncement.
- Les résultats de  $C$  obtenus sur deux machines de nano indentation différentes sont cohérents. A noter que les films des deux études sont les mêmes. Les légères variations d'épaisseurs entre les points à 1435 et 1660 nm proviennent des profils observés au paragraphe 2.2.2, les échantillons analysés étant situés à des positions variables du centre du wafer de silicium.
- L'absence de variation de  $C$  pour les petits rapports d'enfoncement permet d'écarter l'hypothèse de l'existence d'un effet d'échelle des essais de nanoindentation (ISE).
- Pour les forts rapports enfoncements, la stabilité de  $C$  indique qu'il n'y a pas d'influence du substrat sur les volumes sollicités.
- En revanche, il est encore trop tôt pour conclure quant à la variation de  $C$  avec les épaisseurs des films.

### 4.2.3 Évolution de la dureté

La dureté des éprouvettes a été calculée dans un premier temps selon la méthode d'Oliver et Pharr [Oliver and Pharr, 2004]. Elle est calculée par le rapport de la force sur la surface de contact, estimée à partir de l'enfoncement. Le suivi des courbes permet donc de calculer la dureté en tout point de la courbe de charge et donc pour des volumes sollicités variables. A noter que les profondeurs d'indentations choisies ne permettent de ne pas indenter le substrat.

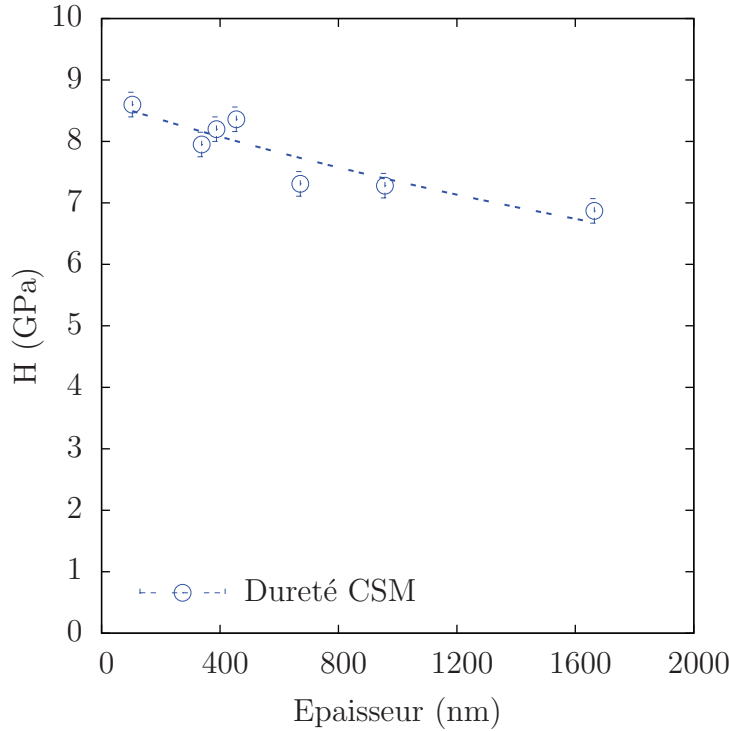


**Figure 4.13** – Evolution de la dureté en fonction du rapport d'enfoncement entre 5 et 20 %, soit la zone délimitée par les droites en pointillés.

Les courbes de la figure 4.13 présentent l'évolution de la dureté suivie par CSM en fonction de la pénétration normalisée [Oliver and Pharr, 2004]. Les courbes présentent comme précédemment à faible enfoncement un pic marqué pour les films de 390, 460 et 670nm, et plus légère pour les autres. Ces bosses sont comme précédemment imputées à un artefact de mesure. La dureté retenue des films de 340 à 1660 nm est la moyenne des duretés sur un intervalle de 5 à 20 % de la pénétration normalisée. Le film mince de 100 nm a été évalué sur l'intervalle de 20-30 %. Il est admis généralement que la dureté devient sensible à la présence du substrat pour des enfoncements plus importants que pour le module d'Young<sup>1</sup>. Les valeurs de dureté en fonction de l'épaisseur sont reportées sur la

1. Selon les documents du nano indenteur de la société Agilent utilisé à Louvain, la dureté devient

figure 4.14.



**Figure 4.14** – Variation de la dureté en fonction de l'épaisseur des films minces issue des mesures directes suivies par CSM pour les films de 100 nm à 1660 nm.

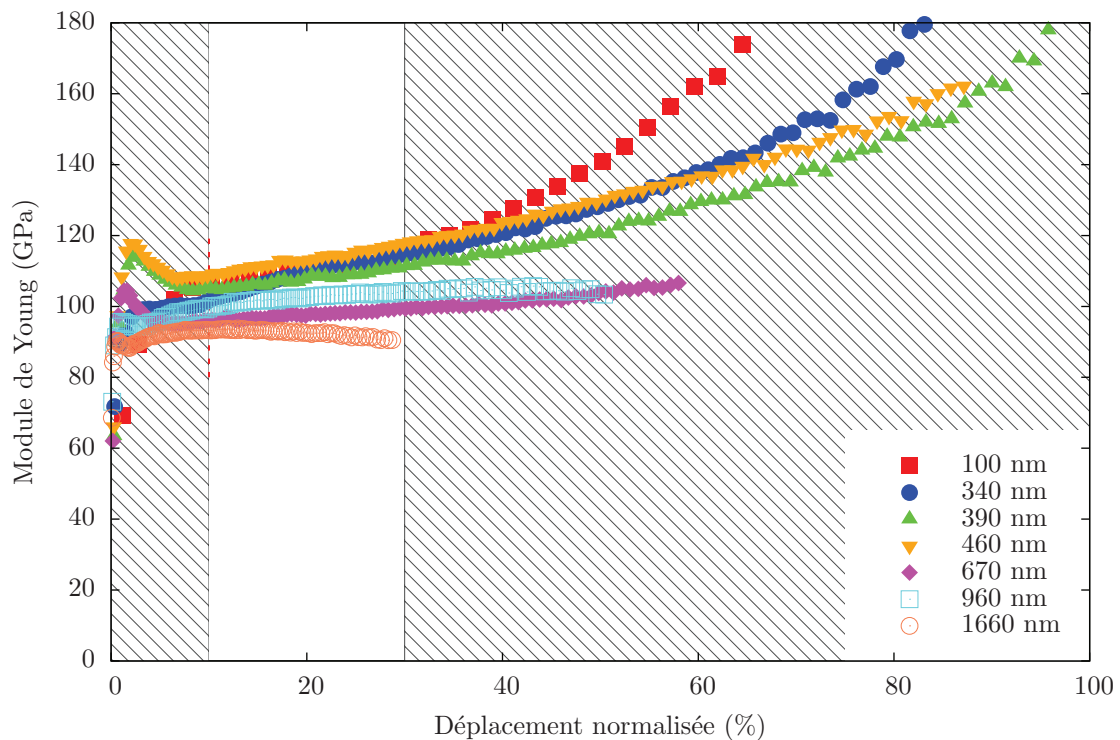
La dureté diminue quand l'épaisseur augmente. Elle tend vers 7 GPa pour les films les plus épais et confirme la tendance observée sur le préfacteur de charge  $C$ . Pour comparaison, la dureté de BMG base Zr se situe entre 5 et 7 GPa [Dubach et al., 2009, Greer et al., 2004]. En générale, la dureté témoigne de changements structuraux lorsqu'elle évolue pour un matériau, par analogie au durcissement structural observé dans certains métaux. Ici, il est possible d'envisager une diminution de la quantité de zone de cisaillement (STZ) dans les films les plus minces, ce qui coïnciderait avec l'évolution du module de compressibilité  $B$  observé en diffusion Brillouin. Le matériau serait alors plus difficile à compresser et paraîtrait plus dur. En revanche, il est difficile d'expliquer pourquoi le nombre de STZ par unité de volume serait différent d'une épaisseur de film à l'autre.

#### 4.2.4 Evolution du Module de Young

Les valeurs de modules d'Young présentées par la suite ont été obtenues avec les mêmes essais de nanoindentation que précédemment, grâce au suivi par CSM (Continuous Stiffness) sensible au substrat à partir de 30-40 % d'enfoncement pour un rapport des modules  $E_{film}/E_{substrat}=0,5$ .



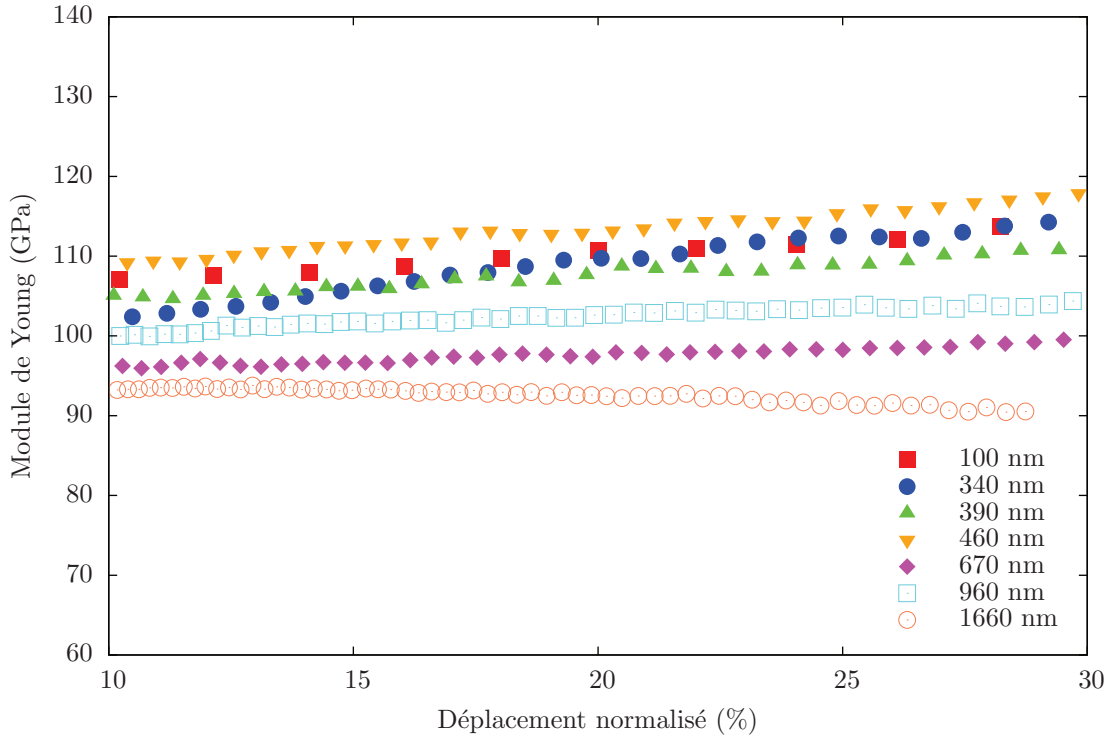
ness Measurement) et sont les moyennes de 9 essais par échantillon. Les modules de Young ont été corrigés en tenant compte de la rigidité du substrat de silicium en prenant en compte un module de Young de 173 GPa [Bhushan and Li, 1997]. La figure 4.16 présente l'évolution du module de Young en fonction de la profondeur d'enfoncement normalisée par l'épaisseur du film.



**Figure 4.15** – Courbes CSM du module d'Young en fonction du rapport d'enfoncement au cours des essais. Les enfoncements normalisés sont différents à cause des limites en force de la machine d'essai, notamment pour les films les plus épais.

Le module augmente globalement pour toutes les courbes avec la profondeur et tend vers le module de 180 GPa du substrat, et ce d'autant plus rapidement que le film est mince comme on peut le voir avec le film de 100 nm. On observe des pics de module pour de faibles enfoncements, entre 0 et 5%, pour les épaisseurs de 390, 460 et 670 principalement. Le faible écart dans le temps entre les élaborations de films et l'instant des essais de nano indentation ne permet pas d'envisager l'influence d'une quelconque oxydation. A noter que ce genre de bosse n'apparaît pas sur des essais d'indentation sur d'autres matériaux et sur de la silice en particulier. Comme cela a été remarqué auparavant, ces pics interviennent dans des zones proches des défauts de pointe ce qui pourrait expliquer la présence de ces artefacts.

La figure 4.16 présente un agrandissement des courbes entre 10 et 30 % d'enfoncement. A 10%, le module vaut entre 90 et 110 GPa. En nano indentation, il est communément

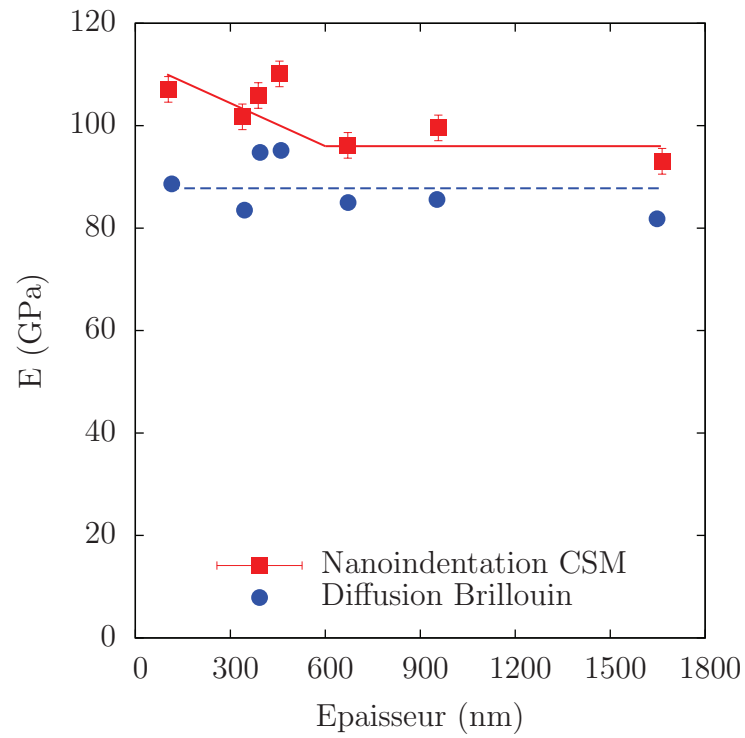


**Figure 4.16** – Evolution du module de Young en fonction du rapport d'enfoncement. Les valeurs de module de Young retenues sont des moyennes du module entre 10 et 20% d'enfoncement pour tous les films à l'exception du film de 100 nm pour lequel la valeur retenue est celle à 20 % afin d'éviter le défaut de pointe.

admis que l'effet du substrat devient non négligeable à partir de 10 %. Dans notre cas, les valeurs de module de la figure 4.17 sont déterminées à partir d'une moyenne sur un intervalle entre 10 et 20% du rapport d'enfoncement correspondant ici à un plateau très proche des valeurs à 10 % d'enfoncement. Seule la valeur du module d'Young du film de 100 nm est prise ponctuellement à 20 % d'enfoncement, ce qui correspond à la valeur de défaut de pointe.

Les valeurs de modules d'Young extraites des mesures de nano indentation et de diffusion Brillouin sont reportées sur la figure 4.17 en fonction de l'épaisseur.

Le module d'Young est proche de 96 GPa pour des épaisseurs de films supérieures à 600 nm en nano indentation. En dessous de 600 nm, le module augmente légèrement avec la diminution de l'épaisseur, de l'ordre de 10% et atteint 107 GPa. Si l'on compare ces valeurs avec celles obtenues avec les mesures Brillouin, on note un écart de 10%. Les mesures relatives entre les échantillons sont cohérentes pour les deux méthodes. Les mesures Brillouin oscillent autour d'une valeur constante de 87 GPa. Cette technique étant totalement indépendante du substrat, elle permet de voir que le module ne varie pas beaucoup avec l'épaisseur du film déposé. Ainsi, les mesures en nano indentation et

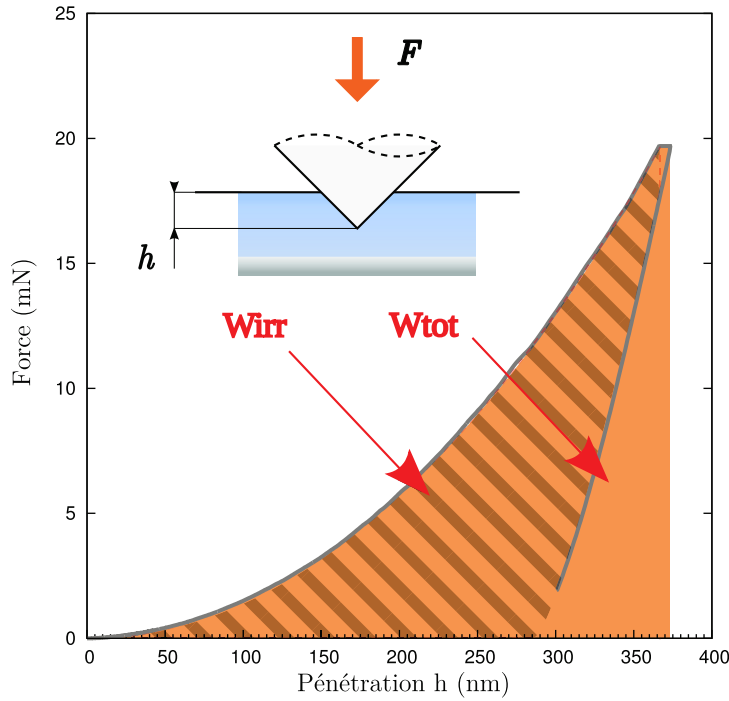


**Figure 4.17** – Variation du module d'Young en fonction de l'épaisseur des films minces

par diffusion Brillouin sont cohérentes. Toutefois, de légères variations sont décelées en nano indentation. Il est donc difficile de conclure sur l'existence d'un effet d'échelle sur le module, mais s'il existe, il est très faible.

#### 4.2.5 Energie dissipée et mécanisme de déformation

L'évaluation de l'énergie dissipée au cours d'un essai de nano indentation permet d'avoir directement une idée quant à l'évolution des mécanismes de déformation plastique dans les matériaux. On définit les travaux selon la figure 4.18. On distingue le travail total  $W_{total}$  correspondant à l'aire totale (couleur pleine sous la courbe de charge, le travail réversible  $W_{rev}$  (couleur pleine non hachurée) sous la courbe de décharge, qui correspond à un retour élastique du matériau sur l'indenteur et enfin le travail irréversible  $W_{irr}$  défini par la différence des deux travaux précédents (zone hachurée), qui correspond à l'énergie dissipée pendant l'essai, soit sous forme de frottement entre l'indenteur et le matériau, soit par les mécanismes de déformation.



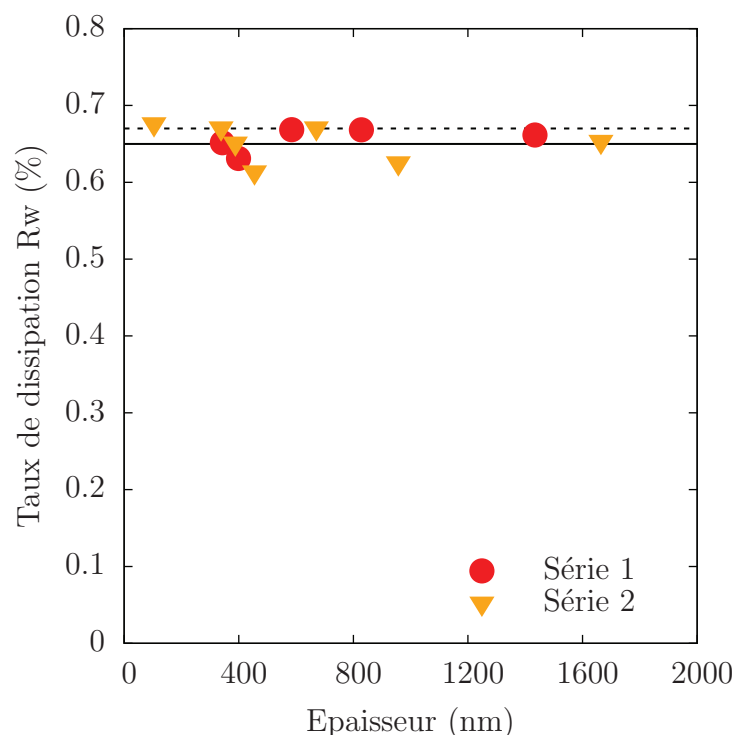
**Figure 4.18** – Schéma d'une courbe force-déplacement d'un essai de nano indentation présentant les zones correspondant au travail total (toute la surface grisée), au travail réversible (zone non hachurée) de la décharge élastique, et au travail non réversible (zone hachurée) correspondant à l'énergie à fournir pour plastifier le matériau.

Par la suite, on définit le taux de dissipation d'énergie  $R_w$  par l'équation 4.3 [Charleux, 2006, Gravier, 2006].

$$R_w = \frac{W_{irr}}{W_{total}} = 1 - \frac{W_{rev}}{W_{total}} \quad (4.3)$$

Le taux de dissipation d'énergie représente l'énergie dissipée plastiquement dans le matériau au cours de la déformation. La figure 4.19 montre l'évolution de  $R_w$  en fonction de

l'épaisseur sollicitée. Comme aucune tendance claire n'est visible sur les essais en fonction de la pénétration sur une même épaisseur ou à rapport d'enfoncement égal, les valeurs de la série 1 sont des moyennes pour différentes valeurs d'enfoncement par épaisseurs.



**Figure 4.19** – Taux de dissipation d'énergies en fonction de l'épaisseur des films. La droite continue représente la valeur moyenne de 0,65 de tous les essais et la droite en pointillés à 0,67 indique la valeur obtenue sur un Vitreloy 1 massif [Charleux, 2006, Gravier, 2006].

Les taux de dissipation des essais ne varient pas globalement et se situent entre 0,6 et 0,7. La valeur moyenne du taux de dissipation sur tous ces essais est de 0,65 (trait continu). Pour donner un ordre de grandeur, elle est proche de la valeur mesurée pour des verres métalliques massifs  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  (Vitreloy 1) qui se situe autour de 0,67 (en pointillés) [Gravier, 2006]. Le fait que le taux de dissipation ne varie pas avec l'épaisseur pourrait indiquer soit que les mécanismes de dissipation sont identiques pour toutes les épaisseurs de films, soit que les caractéristiques en terme de dissipation d'énergie sont semblables pour deux mécanismes différents. Au regard des variations des analyses du chapitre 2 et des variations des constantes élastiques vues précédemment, il est probable que les mécanismes élémentaires de la déformation ne changent pas avec l'échelle considérée.

## Résumé

Une première analyse du préfacteur de charge  $C$  a permis de mettre en évidence que des effets d'échelle provenant de la présence de substrat étaient à écarter pour les grands enfoncements mais qu'il n'existait à priori pas non plus d'effet d'échelle de nano indentation sur les amorphes comme cela a pu être observé sur des matériaux cristallins. Un domaine de validité des essais de nano indentation a ensuite été établi en excluant les effets des défauts de pointes et les effets dûs au substrat. Cependant, le préfacteur de charge  $C$  augmente lorsque l'épaisseur diminue et ceci a été confirmé par l'observation de la dureté suivie en continue pendant la charge. À ce stade, il est encore difficile d'avancer des hypothèses sur ce qui pourrait conduire à ces observations.

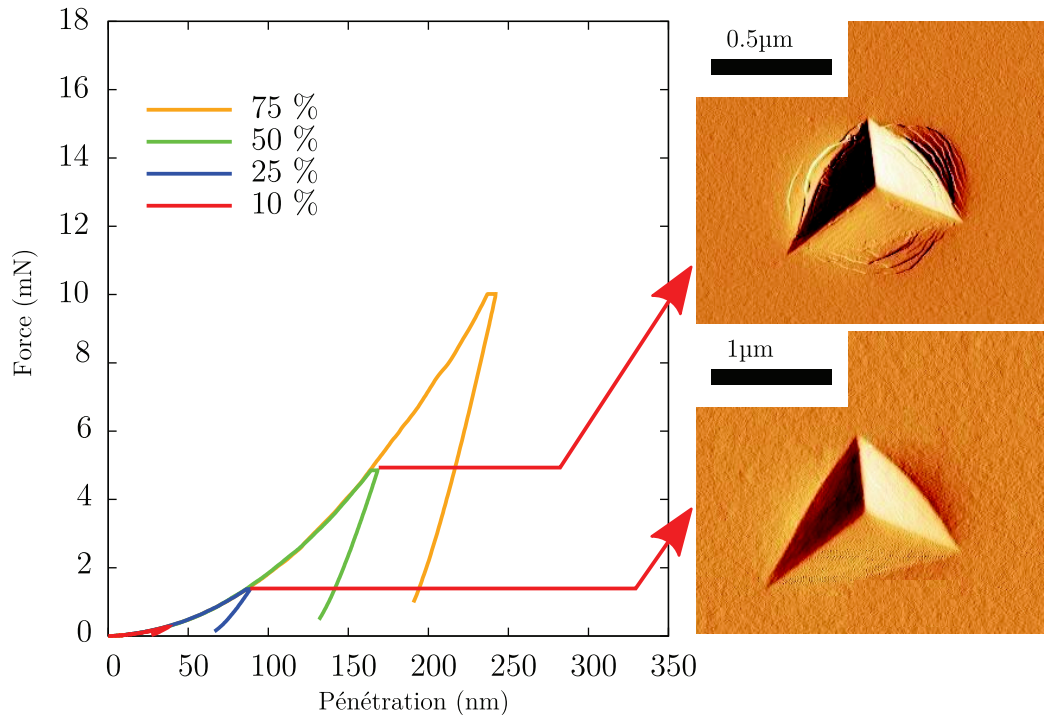
L'analyse en continue du module de Young correspond aux valeurs obtenues par la diffusion Brillouin pour les films de plus de 500 nm. Le léger écart entre les différentes méthodes, ainsi que l'augmentation du module pour les films les plus minces en nano indentation, peuvent être imputés au module de Young du substrat choisi afin de corriger les mesures durant les essais de nano indentation. Dès lors, les mesures de nano indentation confirment la valeur du module de Young, proche de 90 GPa.

L'analyse du taux de dissipation d'énergie  $R_w$  reflète l'évolution des mécanismes de déformations dans les films minces. La monotonie de  $R_w$  et toutes les conclusions portant sur les analyses issues des observations MET (paragraphe 2.3.2), des mesures DRX (paragraphe 2.3.1), de la composition (paragraphe 2.3.4) et des valeurs des constantes élastiques de la section 4.1 ainsi que des paramètres extraits des analyses de nano indentation suggèrent que les films sont très proches en terme de structure, mais également que les mécanismes élémentaires de déformation le sont aussi. En revanche, l'évolution de la dureté coïncide avec les évolutions du coefficient de Poisson et du module de compressibilité, notamment en ce qui concerne la transition autour des films de 400 nm.

## 4.2.6 Analyse des empreintes des indents

### 4.2.6.1 Dureté vraie

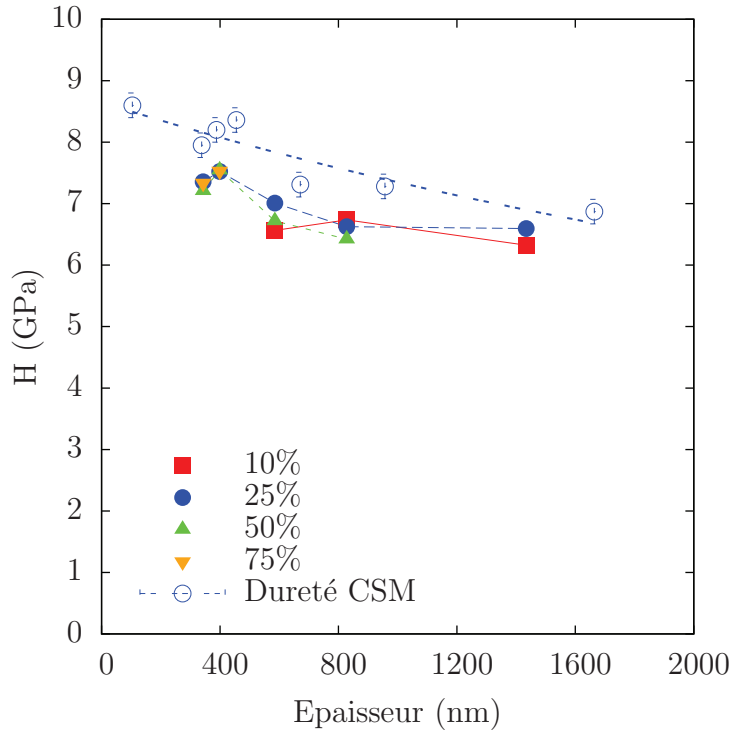
Pour une des séries de nano indentation, l'empreinte résiduelle de chaque essai a été observée par AFM. Ainsi la figure 4.20 montre deux empreintes pour des rapports d'enfoncement de 25 et 50 %.



**Figure 4.20** – Courbes de nanoindentation avec indenteur Berkovich sur film mince de 340 nm pour des rapports d'enfoncements de 10, 25, 50, 75% et empreintes résiduelles mesurées par AFM pour les rapports d'enfoncement de 25 et 50 %.

A partir des images de ces empreintes résiduelles, il est possible de calculer l'aire de contact des empreintes. Cela constitue une seconde méthode pour calculer la dureté des films minces, à partir du rapport de la force maximale atteinte sur la surface des aires de contact des empreintes. La figure 4.21 compile les résultats obtenus à partir des mesures directes (CSM) et des duretés calculées à partir des empreintes vraies.

La première série (cercles) correspond aux valeurs de mesures directes issues de l'analyse selon la méthode d'Oliver et Pharr. La deuxième série (symboles pleins) est la dureté calculée à partir du calcul des surfaces des empreintes résiduelles, pour les différentes épaisseurs et pour des rapports d'enfoncement différents. Dans ce dernier cas, la dureté n'est pas dépendante de la présence du substrat dans une première approximation, dans la mesure où pour une force donnée, on évalue une aire de contact dans le matériau. On notera que sur les résultats observés, les valeurs d'enfoncement sont suffisamment faibles



**Figure 4.21** – Variation de la dureté en fonction de l'épaisseur des films minces. Les cercles vides correspondent aux moyennes des duretés issues des mesures directes suivies par CSM pour les films de 100 nm à 1660 nm. Les symboles plein représentent les valeurs obtenues par mesure d'aire sur les empreintes AFM pour des rapports d'enfoncement différents.

pour ne pas indenter le substrat.

De façon générale, la dureté diminue quand l'épaisseur augmente quelque soit la méthode d'analyse ou la profondeur à laquelle on effectue la mesure. La dureté tend vers une constante entre 6,5 et 7,5 GPa pour les films les plus épais. En mesure indirecte avec les aires de contact, quelque soit l'épaisseur, on remarque que les duretés sont proches quelque soit le rapport d'enfoncement, justifiant que la dureté est insensible à la présence du substrat. En revanche, si l'épaisseur augmente, la dureté diminue de 15 à 20 %.

Enfin, si l'on compare les duretés obtenues par mesures directes (CSM) et indirectes (AFM), on évalue un écart de 10 %. En effet, par CSM, la dureté est estimée directement à partir de l'enfoncement. Il ne tient donc pas compte d'éventuelles enfoncements ou bourrelets. On a pu observer au paragraphe 4.2.6 que les images AFM des empreintes présentent des bourrelets. L'aire de contact est donc supérieure à celle estimée par les hypothèses d'Oliver et Pharr, qui majorent donc la dureté réelle. La dureté des films épais tend donc vers une valeur de 6,5 GPa. Par comparaison, un BMG vitreloy 1 présente une dureté de 6,3 GPa [Gravier, 2006], un BMG  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  a une dureté de 6,07 [Dubach et al., 2009].



La dureté diminue quand l'épaisseur augmente quelque soit la méthode utilisée pour les mesures. Cette observation est cohérente avec les mesures du préfacteur de charge  $C$ . L'expression de la dureté ne fait pas intervenir le volume sollicité comme on le voit avec les différents rapports d'enfoncement sur chaque épaisseur. Il n'y a donc pas d'effet d'échelle sur la dureté si l'on considère le volume de matière sollicitée. En revanche, la question demeure en ce qui concerne l'influence de l'épaisseur du film sur l'évolution de la dureté.

#### 4.2.6.2 Comportement plastique autour des empreintes

L'observation des empreintes révèle deux comportements plastiques différents que l'on retrouve sur les autres essais. Les empreintes de la figure 4.22 sont des exemples de ce que l'on peut observer sur les films minces, mais les observations pour les rapports d'enfoncement considérés ne sont pas forcément généralisables pour tous les films minces. Sur l'indent à 25 % d'enfoncement, les bourrelets autour de l'empreinte correspondent à une déformation plastique homogène comme le montre le profil de la figure 4.22. Sur l'essai à 50 %, les bourrelets présentent clairement des bandes de cisaillement concentriques autour de l'indent.

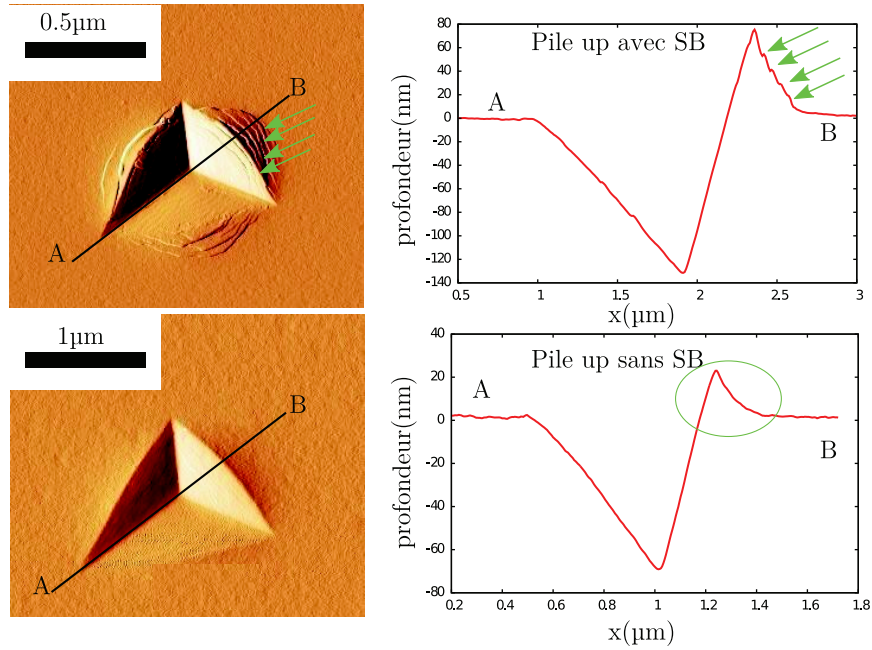
En indentation classique, la déformation autour des empreintes se traduit soit par des enfoncements (la matière autour de l'empreinte est plus basse que la surface initiale de l'échantillon), soit par des bourrelets ou pile-up (la matière se situe au dessus de la surface de l'échantillon).

Toutes les empreintes résiduelles sur les films minces présentent des bourrelets similaires à ceux observés sur la figure 4.22. La figure 4.23 montre les empreintes AFM obtenues pour toutes les épaisseurs pour différents enfoncements.

Les empreintes correspondant à des enfoncements de moins de 100 nm, à gauche de la ligne en pointillés sur la figure 4.23 ne présentent pas de bande de cisaillement (SB). En revanche, pour des enfoncements supérieurs à 100 nm, à droite de la ligne en pointillés, il existe au moins une bande de cisaillement qui émerge à la surface de l'échantillon. Il est alors possible de tracer une carte du nombre total de bandes de cisaillement en fonction de l'épaisseur des films et de la pénétration maximale comme sur la figure 4.24. Le nombre de SB est la somme du nombre de SB sur les trois médianes de chaque empreinte. Cependant, dans la mesure où les empreintes obtenues ne sont pas parfaitement symétriques, il apparaît plus commode de distinguer le nombres de bandes selon 3 domaines :

- 0 SB ;
- de 1 à 3 SB ;
- plus de 3 SB.

En effet, généralement, on observe une formation de bandes de cisaillement concentriques et apparaissant de manière équilibrée sur chacune des 3 faces de l'empreinte, comme



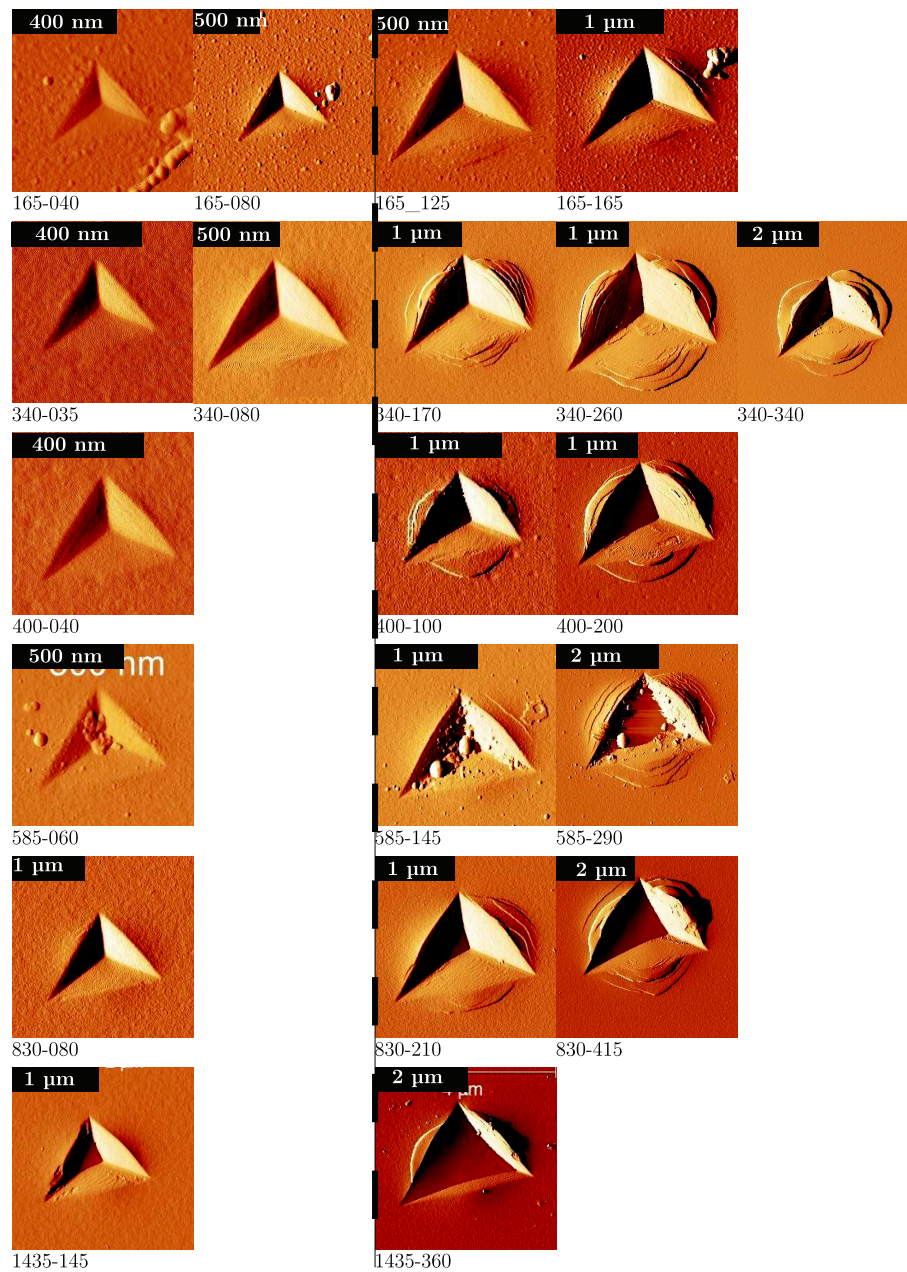
**Figure 4.22** – Indents et profils selon les diagonales des empreintes pour un film de 340 nm, correspondant à des rapports enfoncements de 25% (en bas) présentant une déformation homogène sans bande tandis qu'à et 50 % (en haut), l'indent présente des bandes de cisaillement (SB). Dans les deux cas, les empreintes présentent des bourrelets (ou pile up) importants qui correspondent à la matière située au dessus du plan moyen du film (à 0 nm).

cela a été observé par Xie et al [Xie and George, 2008]. Dans notre cas, la dissymétrie des indents due à un mauvais placement des éprouvettes peut introduire une légère modification du chargement et expliquerait l'apparition de SB de façon non concentrique.

Ainsi, aucune bande n'est observée en dessous de 100 nm d'enfoncement, tandis que de 1 à 3 bandes apparaissent entre 100 et 175 nm d'enfoncement. Au delà, de nombreuses bandes apparaissent. A noter qu'un doute subsiste pour le film mince de 1435 nm. En effet, ces observations n'ont été faites que sur une image pour ces points. Si l'absence de SB vers 150 nm de déplacement peut paraître proche du domaine inférieur à 100 nm, en revanche, l'évolution du nombre de SB pour 340 nm de déplacement est beaucoup plus étrange. Des essais complémentaires pour des enfoncements plus proches permettraient de lever le doute sur la détermination du nombre de SB, notamment vis à vis des observations faites un peu plus loin sur la figure 4.27.

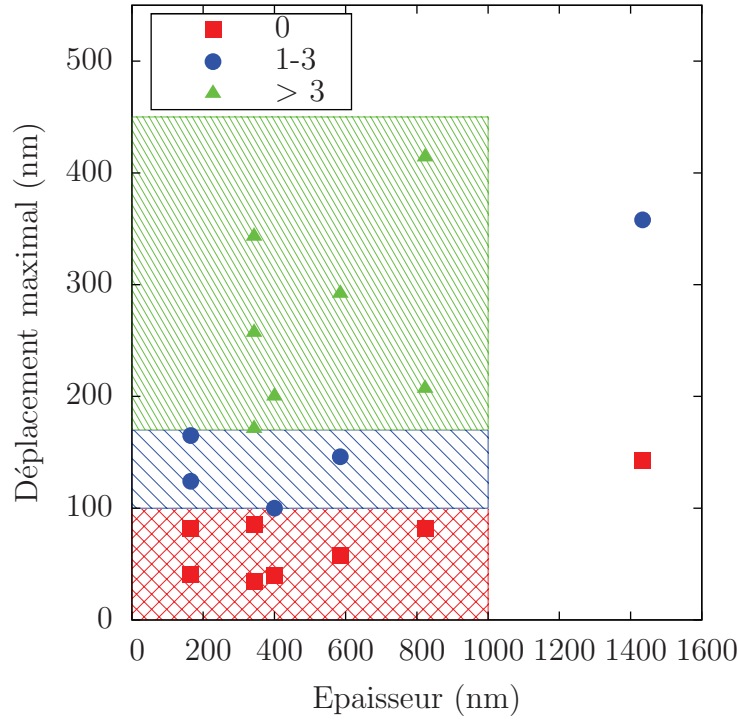
Il existe donc une valeur limite de pénétration autour de 100 nm (ou une limite en force autour de 2,5 mN). En dessous de 100 nm, le bourrelet semble présenter une déformation plastique homogène. Au delà, des bandes apparaissent et leur nombre croît lorsque la pénétration augmente.

De l'observation des bandes de cisaillement autour d'un indent comme sur la figure 4.25, on peut extraire des profils en coupe des bourrelets selon les médianes du triangle



**Figure 4.23** – Empreintes obtenues par AFM. Les valeurs sous les images donnent l'épaisseur et l'enfoncement maximal atteint. La ligne en pointillés sépare les empreintes sans bande de cisaillement (à gauche) des images montrant au moins une bande de cisaillement (à droite).

formé par l'indent. Sur cet exemple, on peut distinguer deux types de bandes caractérisées par leurs formes. En parcourant les diagonales d1 et d2 de l'extérieur de l'indent vers l'intérieur, on note pour d1 des marches "descendantes" tandis qu'elles sont montantes pour d2. A noter que le profil de d1 est très minoritaire par rapport à d2. La différence de morphologie entre les diagonales pourrait s'expliquer par des différences de frottements

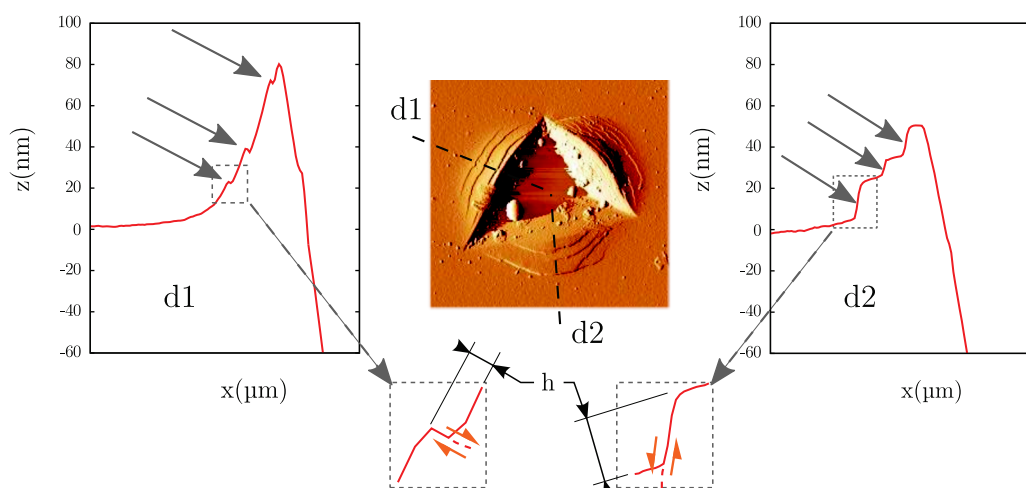


**Figure 4.24** – Nombre de bandes de cisaillement en fonction de la profondeur d'indentation et de l'épaisseur des films minces.

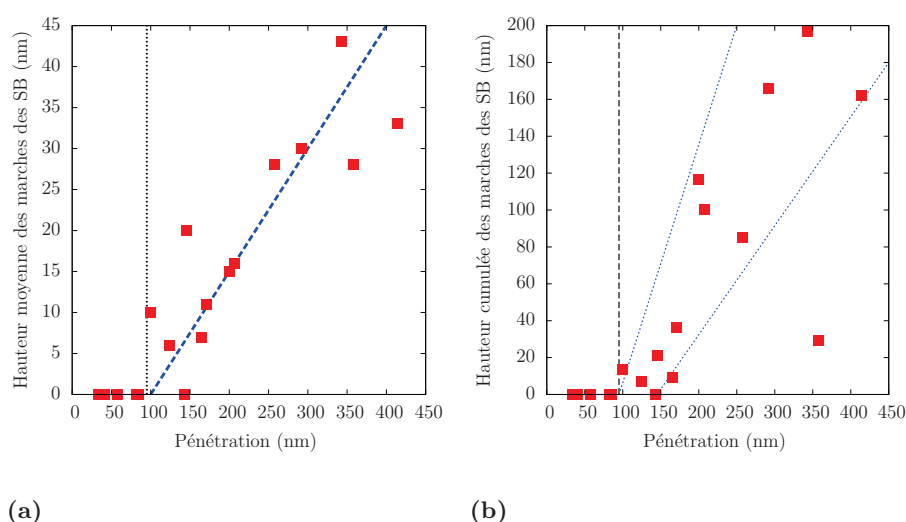
entre l'indent et la matière. En cas d'absence de frottement, la portion de matière entre l'indent et la bande va glisser sur la surface de l'indenteur et va donc être expulsée, en formant une marche montante (profil d2). En revanche, si la matière reste "collée" à la surface de l'indent, celui-ci va avoir tendance à l'entraîner avec lui vers le bas. Le seul moyen pour la matière d'accommoder la déformation est donc de glisser de l'autre côté de la bande, conduisant à une marche descendante (profil d1).

Par analogie avec le "shear offset" observé sur les micropiliers en compression, on peut mesurer la hauteur des marches des SB en nano indentation. La figure 4.25 montre comment sont mesurées les hauteurs des marches issues des SB selon le type de profil. Sur les figures 4.26(a) et 4.26(b), les hauteurs moyennes et les hauteurs cumulées des marches observées sur les image AFM sont reportées en fonction de la profondeur d'indentation.

En dessous de 100 nm, il n'y a aucune bande comme on a pu le voir sur les empreintes des indents. Dans ce cas, soit les SB ne débouchent pas en surface, soit le matériau ne se déforme pas par propagation de SB. L'évolution de la hauteur moyenne et de la hauteur cumulée montre que cette transition entre une déformation homogène à une déformation localisée survient entre 100 et 150 nm d'enfoncement. Au dessus de 100 nm d'enfoncement, la hauteur moyenne des marches et la hauteur cumulée des marches augmente progres-



**Figure 4.25** – Image d’une empreinte sur un film de 585 nm pour un enfoncement de 50% avec les profils de l’empreinte suivant les diagonales d1 et d2 présentant des morphologies de bandes de cisaillement différentes.



**Figure 4.26** – (a) Hauteur moyenne et (b) hauteur cumulée des marches créées par les bandes de cisaillement en fonction de la profondeur d’indentation.

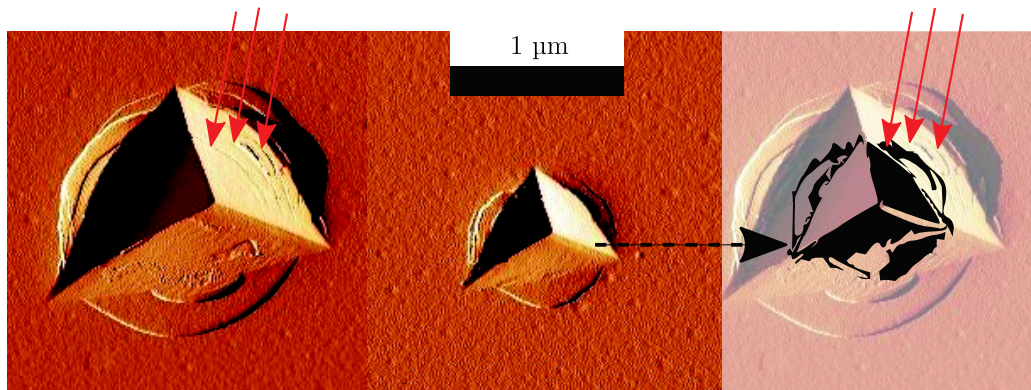
sivement avec l’enfoncement. Mais ceci n’est pas suffisant pour dire si la déformation s’effectue par l’accumulation du nombre de bandes de cisaillement ou par l’augmentation de la hauteur des marches, c’est à dire le glissement ”continu” des SB.

De la même façon, on peut voir sur les images AFM de la figure 4.23 dans le cas du film de 340 nm par exemple que la distance entre les SB qui débouche en surface augmente également quand la profondeur d’indentation augmente. Comme on l’a vu au paragraphe 1.5.1.3 sur la figure 1.29(b), Xie et al ont observé un réseau de SB sous une empreinte en coupe sur des verres métalliques massifs. Ils mettent en évidence que la distance inter-



bandes augmente lorsque l'on s'éloigne du centre de l'indent [Xie and George, 2008] ce qui confirmerait notre observation. Il est alors envisageable que les SB situées à distance fixée de chaque face des empreintes soient le résultat d'une bande de cisaillement unique, qui expliquerait l'aspect concentrique des SB.

De plus, on note sur les images de Xie que des SB "débouchent" également dans l'empreinte. Une observation fine des empreintes, comme sur la figure 4.27 pour un film de 400 nm, met en évidence des lignes fines situées à l'intérieur de l'empreinte (sur les faces en contact avec l'indent, indiquées par des flèches). Le diamètre des bandes de l'empreinte issues de l'essai à 100 nm correspond avec le diamètre des fines lignes inscrites dans l'empreinte à 200 nm comme le montre la superposition des empreintes. Cela suggère que les bandes proches de l'indenteur à faible enfoncement ont été "aplanies" par l'augmentation de la surface de contact entre l'indent et le film mince aux grands enfoncements.



**Figure 4.27** – Comparaison des aires d'indentation de deux empreintes sur un film de 400 nm pour des profondeurs d'indentation de 100 et 200 nm. On observe de fines lignes dans l'empreinte à 200nm d'enfoncement pouvant correspondre aux bandes de cisaillement écrasées.

Cette dernière observation peut expliquer les points singuliers observés sur les figures 4.24 et 4.26(b). En effet, si la distance entre les bandes de cisaillement augmente [Xie and George, 2008] alors le nombre de bandes tend à diminuer comme on le voit pour le film de 1435 nm qui présente seulement 3 bandes (une par côté) pour un enfoncement de plus de 300 nm alors que l'on observe plus de 3 SB pour les films plus minces et ce pour des enfoncements plus faibles. Cette hypothèse expliquerait les faibles valeurs de hauteurs cumulées au dessus de 350 nm d'enfoncement sur la courbe 4.26(b).

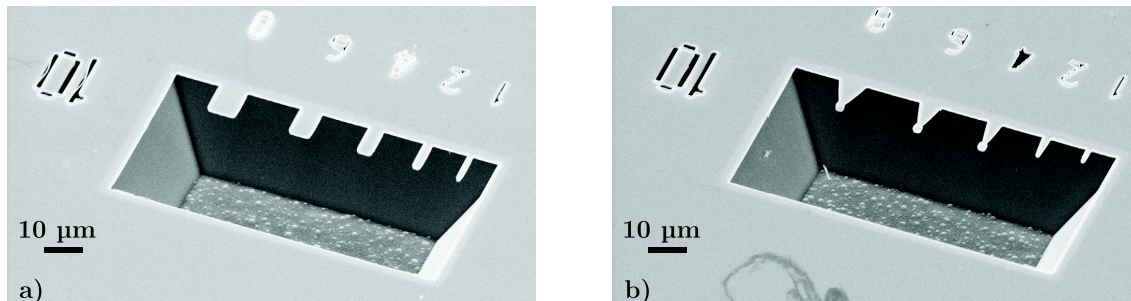
**Résumé**

Pour conclure sur l'observation des bandes de cisaillement en nano indentation, aucune bande de cisaillement de surface n'apparaît avant 100 nm d'enfoncement alors que des bourrelets sont formés, suggérant une déformation plastique homogène. Au delà de 100 nm, le nombre de bandes de cisaillement visibles croît. Par ailleurs, la hauteur des marches des bandes de cisaillement et la distance entre les bandes augmentent à l'apparition de chaque nouvelle bande. Parmi les hypothèses qui pourraient expliquer l'augmentation de la distance inter bandes et la hauteur des marches, on peut imaginer l'influence de gradient de contrainte dans le film ou de changement de vitesse de sollicitation. Pour expliquer la limite entre l'absence de SB de surface ou leur apparition, l'existence d'un volume critique sollicité, de vitesse de sollicitation critique ou de taille critique de zone de cisaillement sont des pistes envisageables.

Une question toujours en suspens porte sur la relation entre l'absence de bande pour des déplacements inférieurs à 100 nm et les transitions observées sur  $B$ ,  $\nu$  et  $H$  pour les films de 400 nm d'épaisseur.

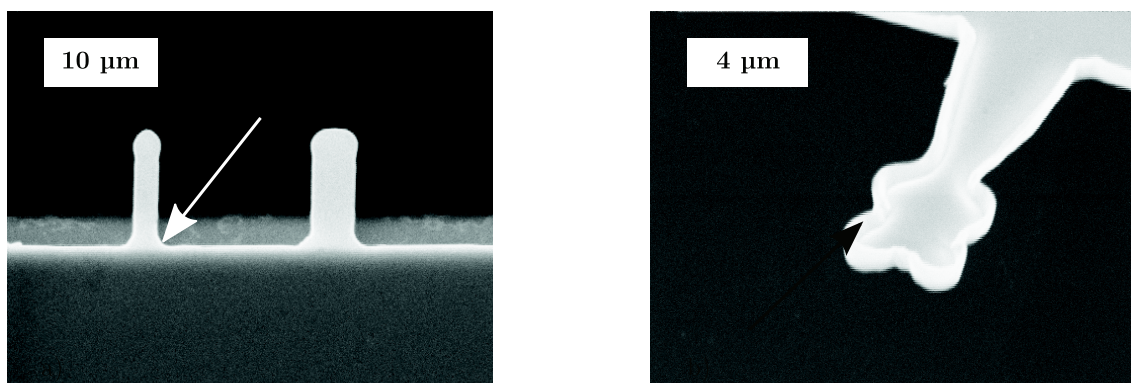
## 4.3 Flexion

### 4.3.1 Eprouvettes de flexion



**Figure 4.28** – a) Poutres droites et b) poutres triangulaires de microflexion obtenues après gravure TMAH.

La figure 4.28 montre des épreuves de flexion microscopiques avec des poutres droites et triangulaires observées au MEB. Sur ces images, les poutres sont totalement relâchées, parfaitement droites et dans le plan du film. Les épreuves les plus fines de  $1\text{ }\mu\text{m}$  de large (à droite sur chaque photo) sont parfois cassées du fait de la résolution de  $1\text{ }\mu\text{m}$  de la lithographie. On observe également sur ces images une sous gravure de plusieurs micromètres, caractérisée par le rectangle gris clair qui entoure les bords de la cavité. Cette fine bande entre l'encastrement des poutres et les plans (111) du silicium est visible du fait du contraste induit par les électrons secondaires, moins facilement réémis lorsque du silicium se trouve sous le film mince. Les temps de gravures ont été optimisés en fonction de la taille des poutres que l'on veut solliciter. Le temps de gravure doit être le plus court possible pour minimiser la sous gravure, mais aussi suffisamment long pour obtenir une poutre entièrement libre.



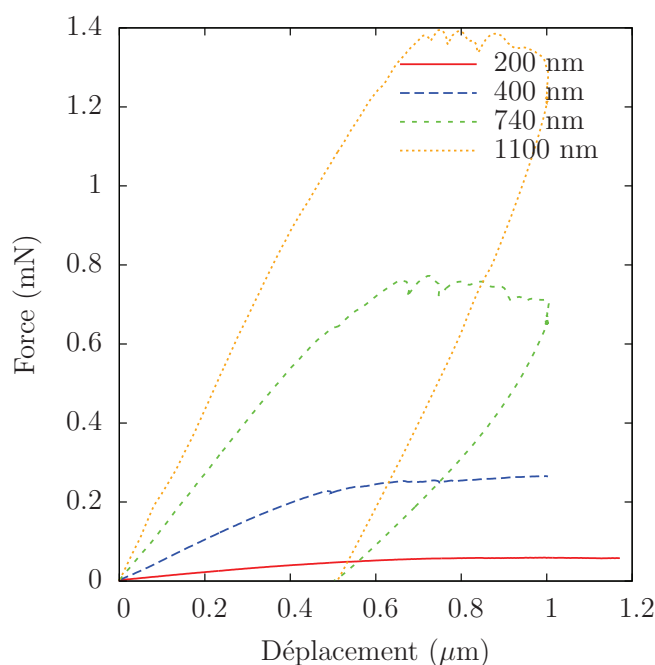
**Figure 4.29** – Observations de défauts pouvant survenir sur des micro poutres de flexion : a) conge à l'encastrement dû à la résolution de  $1\text{ }\mu\text{m}$  de la lithographie et b) bordures provenant de la déposition des verres métalliques sur les flancs de la résine dans le cas des films épais



Dans le cas des poutres de  $10\text{ }\mu\text{m}$  de long qui seront étudiées par la suite, le temps optimal de gravure est de 25 minutes selon les conditions présentées dans le paragraphe 3.1.7.1. Une sous gravure inférieure à  $1\text{ }\mu\text{m}$  est obtenue sur des éprouvettes de flexion microscopiques comme le montre la quasi absence de contraste sur la figure 4.29.a) où l'on peut voir des poutres de 2 et  $4\text{ }\mu\text{m}$  de large relâchées. Les images 4.29 a) et b) montrent par ailleurs deux autres défauts. Le premier est l'existence de congés qui élargissent la poutre à l'encastrement, comme indiqué par la flèche. Il faudra tenir compte de cette variation de largeur lors des calculs de contraintes à l'encastrement. Le second défaut est la présence sur les films les plus épais de rebords sur les poutres. Elles proviennent du dépôt imparfaitement isotrope du matériau sur les flancs de la résine. Ces rebords sont parfaitement décelables lorsque l'on image les éprouvettes en SPM et ont tendance à introduire des erreurs de mesures sur la position de l'encastrement ou la largeur des éprouvettes de flexion, en rompant le contact entre la surface du film et la pointe "cube corner".

### 4.3.2 Analyses et corrections des courbes contrainte-déformation

Au cours des essais, les courbes force-déplacement de la figure 4.30 sont obtenues pour 4 épaisseurs : 200, 400, 740 et  $1100\text{ nm}$ .



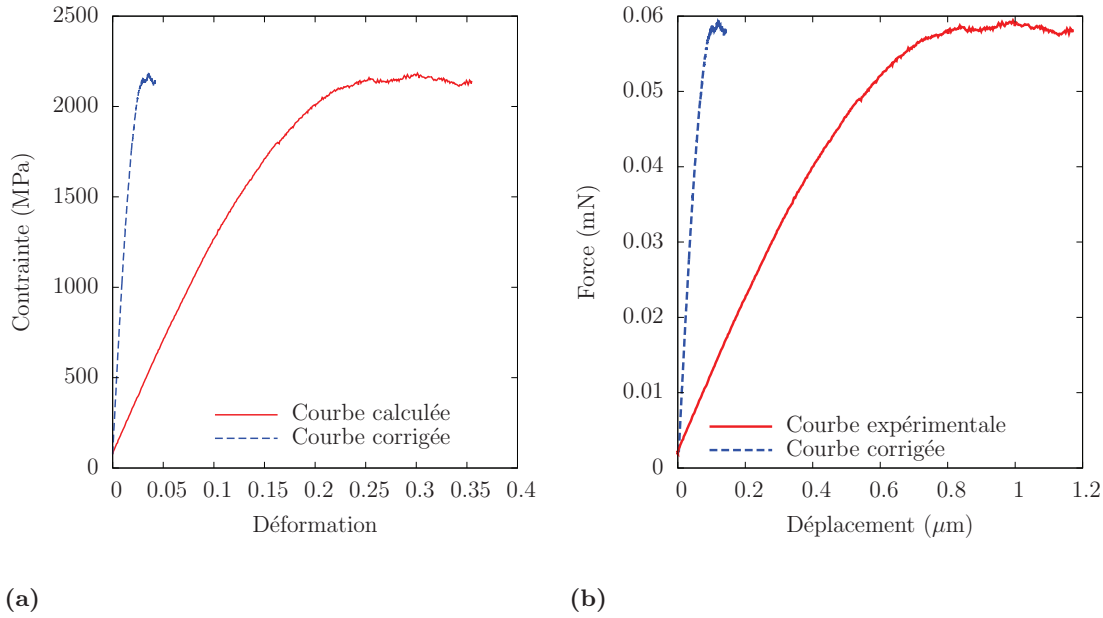
**Figure 4.30** – Courbes force-déplacement des essais de flexion pour 4 épaisseurs. Les essais sont réalisés à  $1\text{ }\mu\text{m}$  de l'encastrement. Les essais subissent une décharge visible sur les courbes des éprouvettes de 740 et  $1100\text{ nm}$ .

La contrainte et la déformation des éprouvettes sont d'abord calculées à partir du modèle élastique décrit au paragraphe 3.2.2.5 avec les équations 4.4 et 4.5 rappelées ci dessous.

$$\sigma_{max}(0) = \frac{6.L.F}{w.e_f^2} \quad (4.4)$$

$$\epsilon_{max} = \frac{3.e_f.f(L)}{2.L^2} \quad (4.5)$$

Elles correspondent aux calculs fait à l'encastrement ( $x=0$ ) sur la surface du film où la contrainte et la déformation sont maximales. Ces calculs sont valables jusqu'à ce qu'une déformation plastique apparaisse. On obtient alors la courbe contrainte-déformation (trait continu) de la figure 4.31(a).

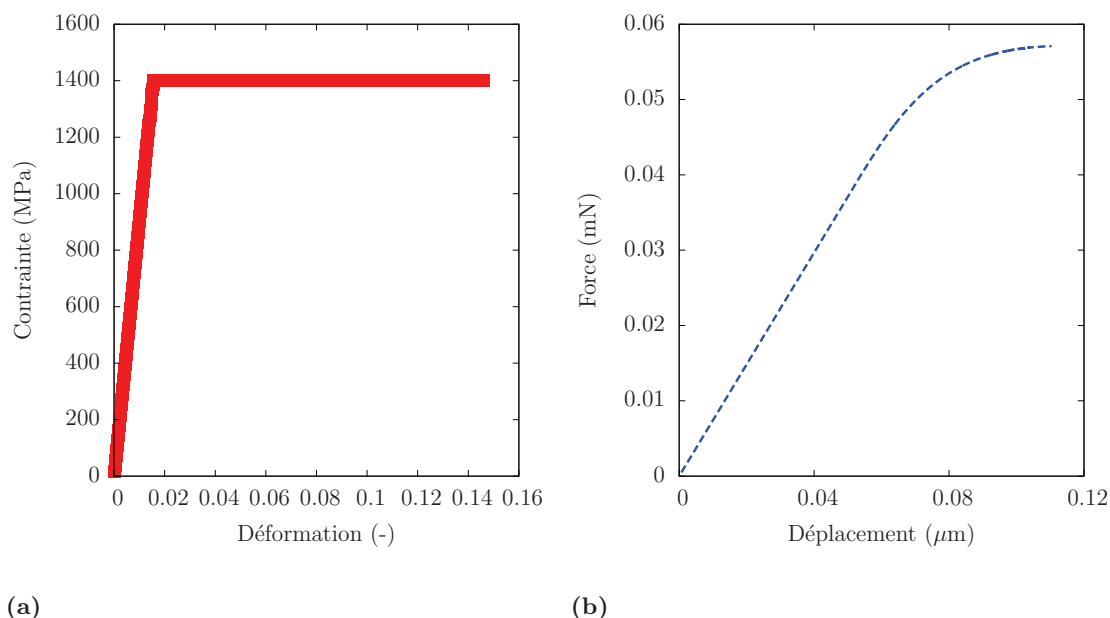


**Figure 4.31** – (a) Courbes contrainte-déformation calculées à partir du modèle élastique (trait continu) et redressée (pointillés) avec la valeur du module de Young de 87 GPa obtenue en diffusion Brillouin pour le film de 200 nm et (b) courbes force-déplacement expérimentale (trait continu) et corrigée (pointillés) à partir de la courbe contrainte-déformation redressée.

À partir de cette courbe, le module de Young apparent vaut environ 12,5 GPa à comparer avec le module obtenu de 87 GPa en diffusion Brillouin (ou 96 en nano indentation) tandis que la valeur de la contrainte élastique se situe entre 1400 et 1600 GPa ce qui est plausible au regard des limites élastiques des verres métalliques base Zr de 1,64-1,86 GPa calculées à partir de l'étude de Lewandowski [Lewandowski et al., 2005]. L'écart entre les courbes contrainte-déformation analytique et attendue après correction peut s'expliquer avec les conditions expérimentales et notamment avec l'influence de la sous gravure et l'indentation du film au cours de l'essai. Il convient donc d'apporter des corrections aux

valeurs de déformation dans la mesure où les valeurs des contraintes sont correctes et ne sont pas sujettes à des erreurs expérimentales importantes. La déformation est donc d'abord corrigée à partir du module de Young de 87 GPa pour obtenir la courbe corrigée (en pointillés) sur la figure 4.31(b). La déformation élastique maximale est alors proche de 0.02. Cependant, la déformation plastique calculée à partir du modèle élastique est fautive. En appliquant un calcul inverse sur les valeurs de contrainte-déformation corrigées, on extrait les valeurs de déplacement corrigées, la force restant elle inchangée, et on obtient la courbe force-déplacement corrigée de la figure 4.31(b). A partir de cette courbe, il est possible d'extraire la force correspondant à la limite élastique que l'on déterminera pour chaque éprouvette sur les différentes courbes de flexion. Elle permet de calculer  $\sigma_e$ .

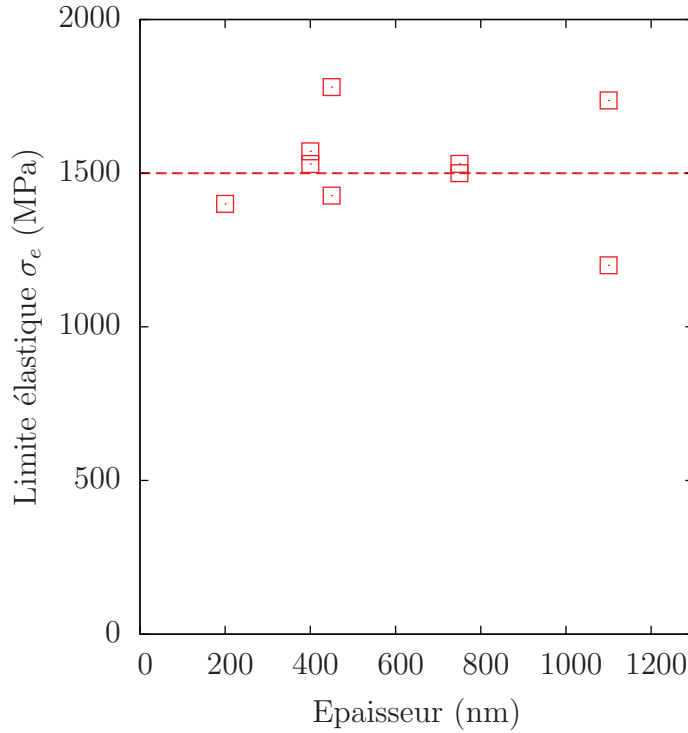
L'observation des courbes force-déplacement met en évidence l'existence de domaines plastiques pour les films minces en flexion. Il faut donc prendre en compte la déformation plastique du matériau dans les modèles analytiques. Une loi de comportement élasto-plastique parfait est choisie car ce comportement est classiquement observé dans le cas des verres métalliques massifs. Ce modèle prend en compte l'existence d'un domaine élastique, pour lequel un module de Young de 87 GPa a été choisi et un domaine élastique parfait défini par la limite élastique du matériau comme le montre la figure 4.32(a). Les développements mathématiques du modèle élasto-plastique parfait sont détaillés dans l'annexe 1 et sont utilisés par la suite pour déterminer la force et la flèche théoriques pour des essais de flexion. On obtient alors la courbe force déplacement de la figure 4.32(b) dans le cas du film mince de 200 nm.



**Figure 4.32** – (a) Loi élasto-plastique parfaite en contrainte-déformation et (b) courbe force-déplacement obtenue à partir de la loi de comportement.

### 4.3.3 Comportement élasto-plastique parfait

La courbe 4.33 recense les limites élastiques estimées à partir des valeurs des forces élastiques obtenues sur les courbes force-déplacement.

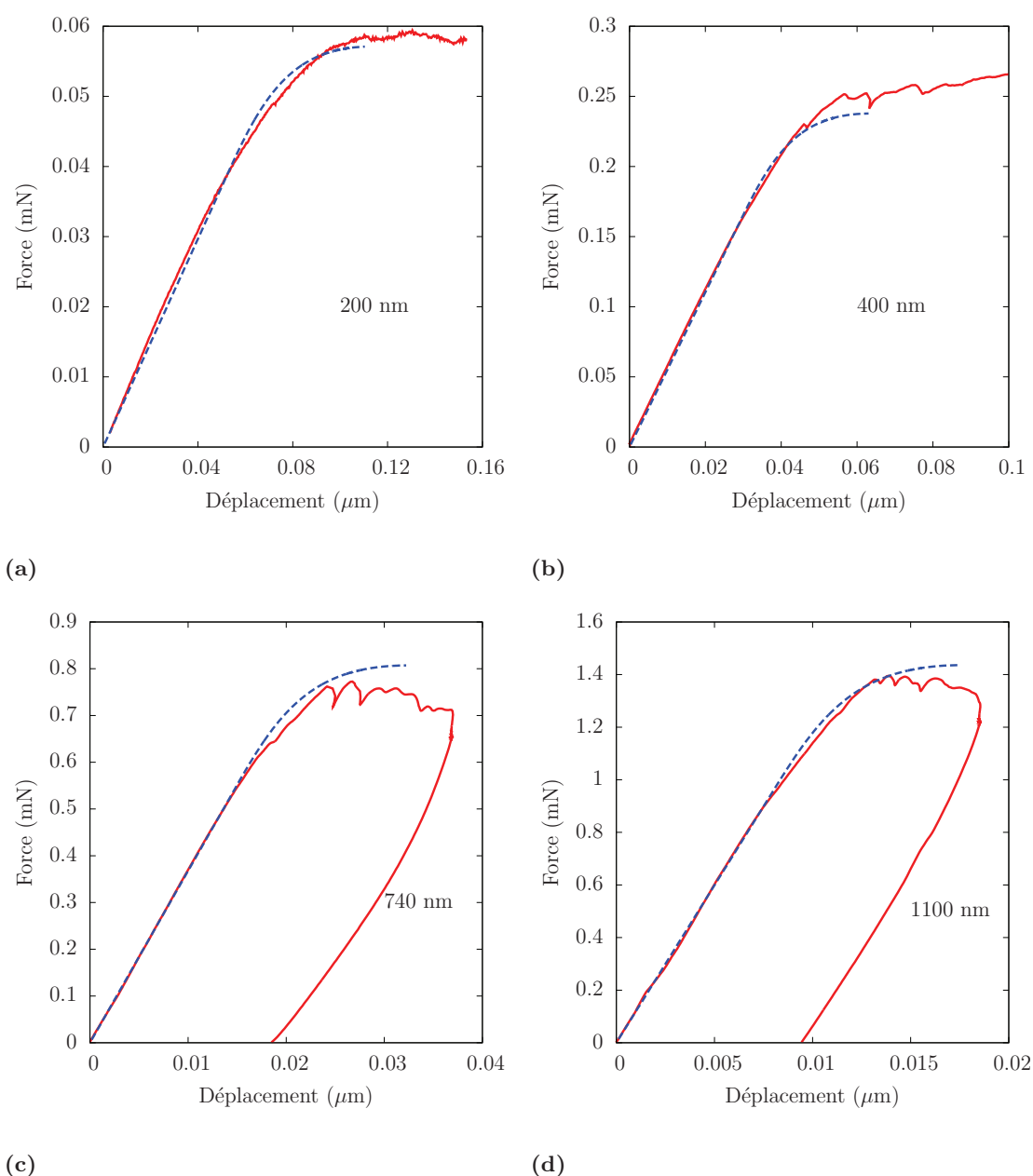


**Figure 4.33** – Évolution de la limite élastique  $\sigma_e$  en fonction de l'épaisseur des films.

Les valeurs des limites élastiques sont relativement proches et oscillent autour de 1500 MPa. On n'observe donc pas d'effet d'échelle notable sur la limite élastique en fonction de l'épaisseur. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour calculer les courbes force-déplacement théoriques basées sur un comportement plastique parfait qui sont alors comparées aux courbes expérimentales sur la figure 4.34.

Une bonne adéquation du modèle avec les courbes expérimentales corrigées est observée. Les différences plus marquées observées pour les plus grandes épaisseurs peuvent être imputées aux hypothèses de RDM qui sont moins bien respectées. Les films minces amorphes ZrNi présentent donc un comportement plastique parfait. Comme on a pu le voir au paragraphe 1.5.1.2, les travaux de Tian montrent à partir d'essais de traction sur des éprouvettes de section carrée de 200 nm de côté et de 1  $\mu\text{m}$  de long l'existence de mécanisme conduisant à un durcissement apparent des matériaux [Tian et al., 2012]. Ils notent en effet que l'apparition d'une déformation plastique au delà de la limite élastique se traduit par une augmentation de la limite élastique (avec des cycles de charge-décharge) qui ressemble aux mécanismes de durcissement observés dans les matériaux cristallins. L'adéquation

du modèle élasto-plastique dans notre cas est incompatible avec cet écrouissage apparent observé dans l'étude de Tian. Cependant, il est important de préciser que les modes de chargement sont différents (traction et flexion), que les matériaux peuvent présenter des différences (BMG et TFMG) et que les techniques d'élaboration des éprouvettes sont différentes (FIB et attaque TMAH).



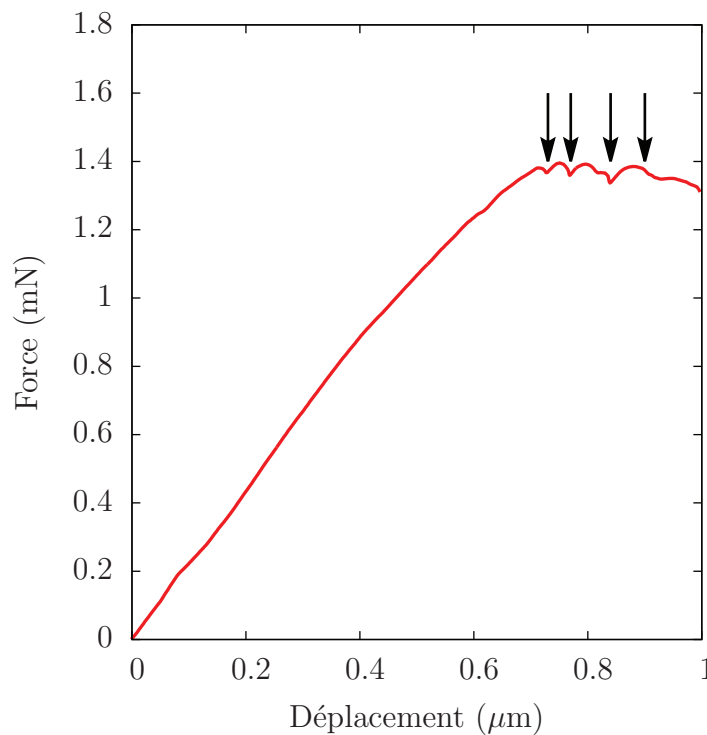
**Figure 4.34** – Courbes force-déplacement expérimentales corrigées (trait plein) et issues du modèle élasto-plastique (pointillés) pour des éprouvettes de flexion de (a) 200 nm, (b) 400 nm, (c) 740 nm et (d) 1100 nm d'épaisseur.

## Résumé

Les films minces se comportent comme des matériaux élasto-plastiques parfaits et ne présentent pas d'écrouissage par opposition aux résultats de Tian et al [Tian et al., 2012]. De plus, la limite élastique des différentes éprouvettes est la même et la loi de comportement choisie s'applique quelles que soient les épaisseurs. Cela suggère que les mécanismes de déformation sont identiques et que les différents films sont semblables pour toutes les épaisseurs considérées. Les différences entre les films portent sur la présence de SB sur les films les plus épais.

### 4.3.4 Relations entre les bandes de cisaillement et les serrations

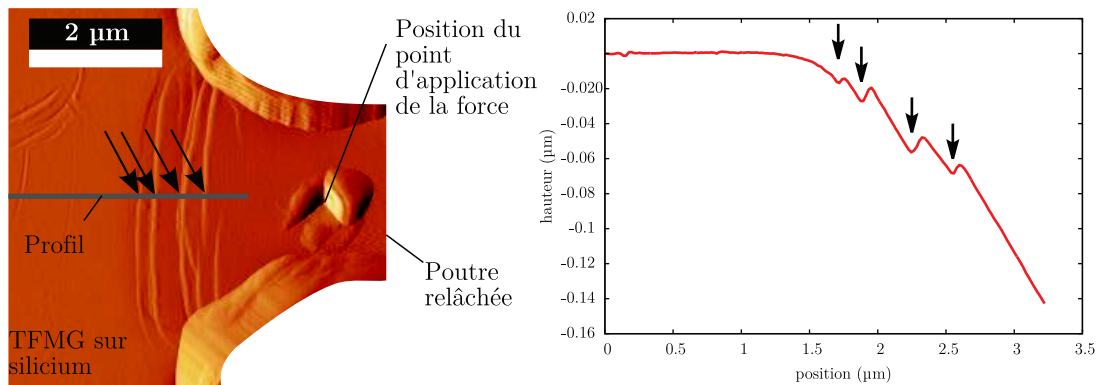
Les courbes force-déplacement des films minces de 400, 740 et 1100 nm, comme celle de la figure 4.35 dans le cas d'une poutre droite de 1100 nm d'épaisseur, présentent toutes un domaine plastique avec des chutes de force marquées (en anglais "serrations") pendant la déformation plastique. L'exemple de la figure 4.35 permet de dénombrer quatre serrations principales.



**Figure 4.35** – Courbe force-déplacement d'un essai de flexion sur une poutre droite de  $2\ \mu\text{m}$  de large et de 1100 nm d'épaisseur. Les flèches indiquent les serrations principales.

Comme en nano indentation ou en micro compression, ces serrations peuvent être reliées à l'apparition de bandes de cisaillement sur les échantillons. La figure 4.36 montre

une image obtenue par SPM à l'aide de la pointe "cube corner" du nano indenteur utilisé pour la flexion des poutres (à gauche) et le profil en coupe (à droite) indiqué sur l'image SPM. La surface du film mince sur le silicium est à gauche et la forme de la poutre libre sur la droite de l'image (l'extrémité de la poutre n'apparaît pas). L'empreinte est le résultat de l'indentation du film par l'indenteur au cours de l'essai et donne une bonne idée de la position du point d'application de la force. Les lignes verticales à l'encastrement de la poutre sont les bandes de cisaillement dans la zone de contrainte maximale (indiquées par les flèches). On dénombre quatre bandes principales qui relient les bords de la poutre. Ces quatre bandes sont à mettre en perspective avec les observations faites sur les courbes contrainte-déformation concernant les quatre chutes de contraintes observées précédemment.



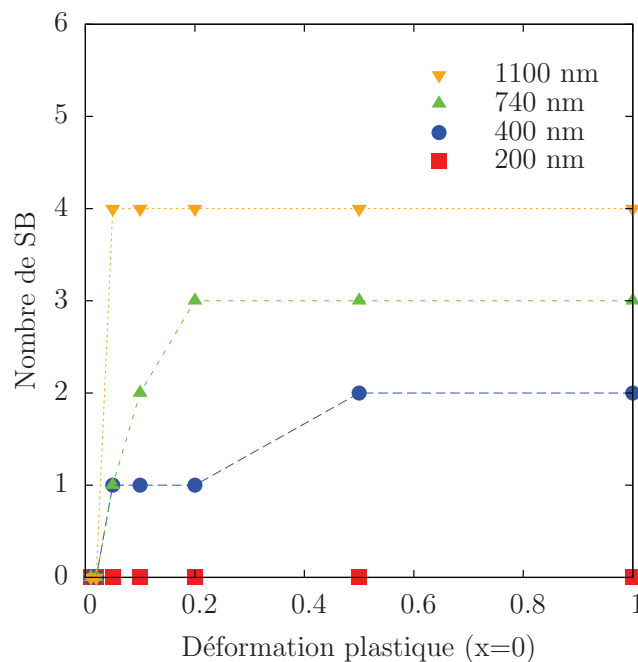
**Figure 4.36** – Image SPM d'une éprouvette de flexion après déformation, correspondant à l'essai de la figure 4.35. Le profil en coupe de l'éprouvette figure sur la courbe de droite. La topographie révèle les bandes de cisaillement, indiquées par des flèches.

De nombreuses études en compression et en nano indentation ont montré le lien entre l'apparition des bandes de cisaillement et les chutes de contraintes ou les sauts de déplacement en nanoindentation [Schuh and Nieh, 2003, Xie and George, 2008]. Un des inconvénients des essais de compression est de présenter une fréquence de serrations importante pendant la déformation. La superposition temporelle de deux ou plusieurs événements peut introduire des erreurs d'interprétation des courbes. Et par ailleurs, l'observation d'une SB sur une éprouvette n'est pas forcément le fait d'une seule serration, comme le suggèrent les travaux de Dubach et al [Dubach et al., 2009] montrant une courbe contrainte-déformation avec une quinzaine de serrations mais seulement 3 bandes de cisaillement clairement identifiées. L'un des intérêts des essais de flexion est apparemment de réduire la probabilité qu'un événement intervienne deux fois de suite au même endroit comme le montre l'adéquation entre le nombre de bandes et le nombre de serrations observées dans cette étude. On notera que la relation entre le nombre de bandes et le nombre de serrations pour l'éprouvette de 1100 nm d'épaisseur est généralisable pour tous les autres

films dès lors que les éprouvettes se déforment par localisation de bandes. Par ailleurs, les bandes de cisaillement sont dispersées sur une zone plutôt que d'être superposée. Cela amplifie le contraste entre les chutes de serration et le bruit des essais. Cependant, il est probable que la dispersion des bandes soit la conséquence de la géométrie imparfaite de l'éprouvette, relativement proche de la forme d'une poutre triangulaire. La contrainte est constante dans ce type d'éprouvette et la répartition des bandes d'autant plus dispersée. Un autre point intéressant est l'existence de la fibre neutre qui permet de ne pas conduire à la rupture brutale de l'éprouvette, mais qui s'avère également un inconvénient lorsqu'il s'agit de déterminer les déformations et contrainte à rupture.

#### 4.3.5 Caractérisation des bandes de cisaillement

Afin de pouvoir analyser l'influence de l'épaisseur sur les bandes de cisaillement, il est nécessaire de pouvoir quantifier les déformations atteintes lors de l'apparition des SB, ou ce qui revient au même, l'apparition des serrations. On utilise donc le modèle élasto-plastique parfait pour calculer les flèches correspondantes à des déformations fixées. En reportant ces valeurs sur les courbes expérimentales corrigées, on peut situer l'apparition des SB sur une gamme de déformation plastique et comparer ensuite les différences entre les éprouvettes d'épaisseurs variables.

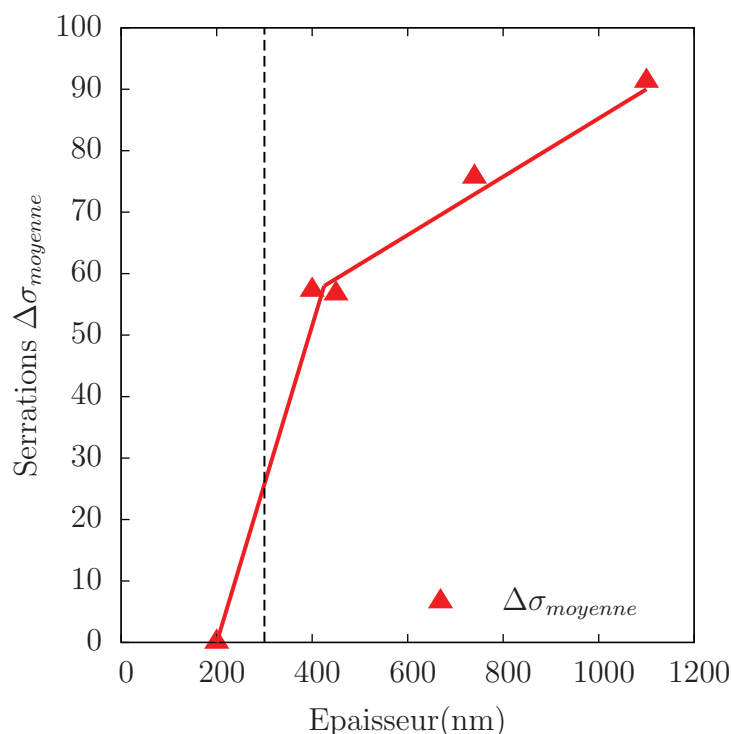


**Figure 4.37** – Evolution du nombre de bandes de cisaillement en fonction de la déformation plastique à l'encastrement pour des films de 200, 400, 740 et 2000 nm.

Le nombre de bandes de cisaillement est tracé en fonction de la déformation plastique



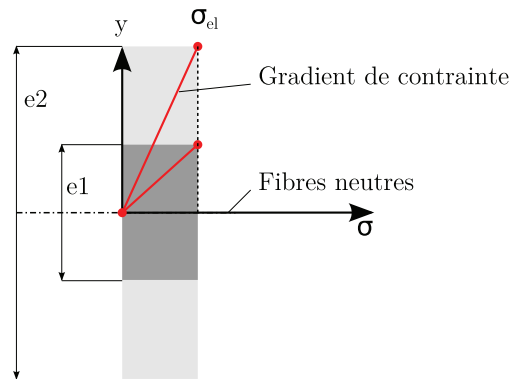
à l'encastrement sur la figure 4.37 pour les différentes épaisseurs d'éprouvettes. Le nombre de SB est déterminée sur les courbes force-déplacement expérimentales en dénombrant le nombre de bande apparues pour des déplacements correspondant à des déformations calculées selon l'analyse inverse décrite au paragraphe 4.3.2. Pour l'épaisseur la plus fine, aucune bande de cisaillement n'est décelée. Lorsque l'épaisseur augmente, le nombre de bandes augmente à déformation équivalente.



**Figure 4.38** – Evolution de la valeur des chutes de contraintes  $\Delta\sigma_{moyenne}$  en fonction de l'épaisseur.

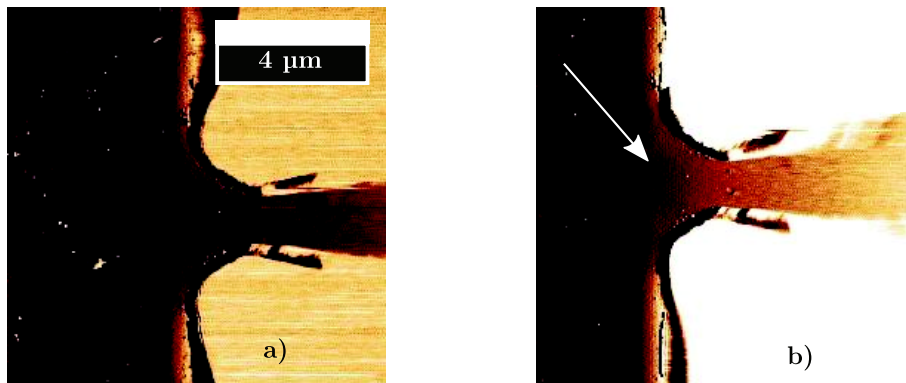
Parallèlement, l'amplitude moyenne des chutes de contraintes  $\Delta\sigma_{moyenne}$  en fonction de chaque épaisseur est reportée sur la figure 4.38. L'augmentation du nombre de bandes n'entraîne pas de diminution de l'amplitude des bandes de cisaillement comme on pourrait l'imaginer. En flexion, pour les éprouvettes épaisses, la fréquence d'émission est donc plus importante et l'amplitude des chutes de contraintes est également plus importante. En compression, Chen et al. ont observé que l'amplitude des déplacements des bandes diminue également avec la taille de l'éprouvette sollicitée, mais qu'en revanche, leur fréquence augmentait [Chen et al., 2010]. Il est fort probable que dans le cas des essais de flexion, la variation des hauteurs des marches des bandes de cisaillement soit due à l'influence des gradients de contraintes qui dépendent des épaisseurs.

La figure 4.39 illustre les différences entre les gradients de contrainte dans des épaisseurs



**Figure 4.39** – Illustration du gradient de contrainte existant sur deux poutres en flexion lorsque la limite élastique est atteinte sur les surfaces supérieures des poutres.

$e1$  et  $e2$  de deux poutres en flexion, tel que la contrainte maximale sur les peaux soit égale à  $\sigma_{el}$ . Du fait du moment fléchissant exercé sur une section de poutre, la contrainte augmente linéairement en fonction de la position par rapport à la fibre neutre (voir le schéma 4.45.b). Le gradient de contrainte augmente jusqu'à atteindre la limite élastique. Lorsque la limite élastique est atteinte à la surface des éprouvettes, à épaisseurs différentes, le gradient est plus important dans les films les plus minces comme le suggèrent les gradients de la figure 4.39. Dès lors, un gradient de contrainte faible est à associer à l'apparition de SB dans les films les plus épais, tandis qu'un gradient de contrainte fort privilégierait l'existence de déformation homogène comme sur la poutre de 200 nm visible sur la figure 4.40, mise en évidence en comparant des images SPM de la poutre avant et après déformation avec des contrastes de phase identiques. Cela met en évidence une limite sur la poutre après déformation (flèche) qui montre la déformation résiduelle sans localisation par bande.



**Figure 4.40** – Images SPM à gradient de l'encastrement d'une poutre droite de 200 nm d'épaisseur. Les seuils des contrastes sont égaux et permettent de voir la différence de courbure (flèche) de la poutre avant déformation (a) et après déformation (b). Le léger contraste visible sur la figure a) entre l'extrémité de la poutre et l'encastrement sur le substrat est dû à la flexion élastique de la poutre sous la pointe SPM.

## Résumé

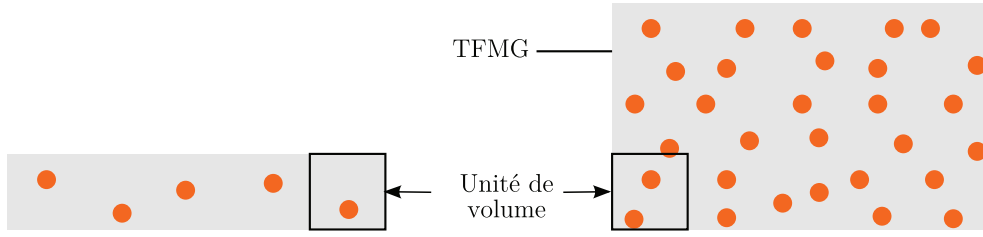
Le décompte des bandes de cisaillement à l'encastrement des poutres droites sollicitées en flexion a permis de mettre en évidence qu'il est égale au nombre de serrations sur les courbes force-déplacement. De plus la comparaison du nombre de SB pour les différentes éprouvettes à déformation équivalente révèle une augmentation du nombre de bandes pour les films les plus épais et l'existence d'une déformation non localisée par bande pour le film de 200 nm. L'amplitude des serrations  $\Delta\sigma_{moyenne}$  augmente également avec l'épaisseur. Une hypothèse est avancée sur l'influence du gradient de contrainte, variable avec l'épaisseur, pour expliquer l'augmentation du nombre de bandes et des serrations observées sur les courbes de flexion.

## 4.4 Bilan général et discussion

A partir de ces travaux de thèse et de ceux issus de la bibliographie, un scénario a été envisagé pour expliquer les différents résultats des effets d'échelle sur le comportement mécanique des verres métalliques au travers de la structure des films minces amorphes. Il s'appuie essentiellement sur les tendances des différentes propriétés mécaniques élastiques ( $E$ ,  $\nu$ ,  $\mu$ ,  $B$ ), sur les observations des déformations plastiques homogènes ou par bandes. L'invariance du taux de dissipation  $R_w$  et l'adéquation des courbes de flexion avec un modèle élasto-plastique conduisent à concentrer notre attention sur les zones de cisaillement (STZ) dans la mesure où les mécanismes de dissipation sont identiques pour toutes les épaisseurs et que le modèle des STZ est celui qui à l'heure actuelle décrit le mieux le comportement mécanique des verres métalliques.

Le scénario envisagé repose sur un nombre de STZ disponibles (présumées de taille unique) par unité de volume plus petit pour des films de moins de 400 nm d'épaisseur. Cette épaisseur critique autour de 400 nm s'appuie sur les variations du module de compressibilité  $B$ , du coefficient de Poisson  $\nu$  et par l'absence de bande de cisaillement en nano flexion pour épaisseurs en dessous de 400 nm. La figure 4.41 illustre l'allure des films minces en fonction du nombre de STZ par unité de volume. Dans le film le plus mince, on compte par exemple une STZ (rond) par unité de volume contre deux pour le film le plus épais.

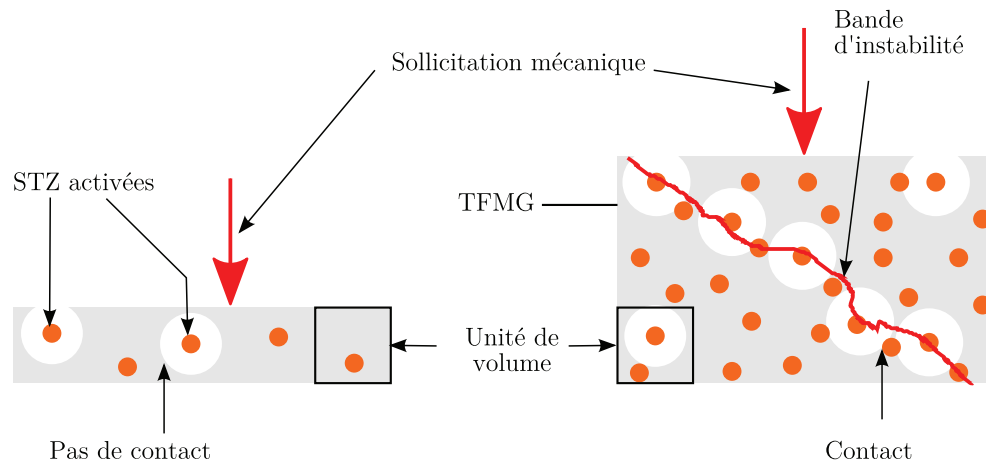
Le module de Young et le module de cisaillement constants pour toutes les épaisseurs de films peuvent s'expliquer par l'homogénéité des films en composition et leur structure amorphe pour toutes les épaisseurs. Ces constantes élastiques sont en effet imposées par les interactions élastiques entre les atomes et ces dernières ne changent pas d'une épaisseur à l'autre. En revanche, si les STZ sont des zones généralement considérées comme moins denses, dans les films les plus fins où le nombre de STZ disponibles par unité de volume serait plus faible, le matériau serait par conséquent plus sensible une pression hydrosta-



**Figure 4.41** – Schéma du nombre de STZ disponibles par unité de volume dans les films minces pour des épaisseurs de moins de 400 nm à gauche et de plus de 400 nm à droite.

tique. Ceci expliquerait l'augmentation du module de compressibilité  $B$  et du coefficient de Poisson pour les films les plus minces. En flexion, les films minces suivent une loi de comportement élasto-plastique parfaite et la limite élastique  $\sigma_e$  est la même d'une épaisseur à l'autre. Comme avec le taux de dissipation  $R_w$  observé en nanoindentation, cela suggère que les mécanismes de déformation plastique s'activent pour des énergies similaires et que les sollicitations en flexion sont suffisamment lentes. À partir de la description du comportement des bandes de cisaillement vu au paragraphe 1.4.2.2, on envisage que les STZ puissent être activées par une sollicitation puis se relaxer après cisaillement. Elles sont alors de nouveau disponibles pour un nouvel incrément de cisaillement. Si la vitesse de déformation est suffisamment lente, le nombre de STZ qui accommode la déformation à une contrainte donnée sera le même, quel que soit le nombre de STZ disponibles par unité de volume ou l'épaisseur. Au cours des essais de flexion, les vitesses de déformation en flexion ne sont pas trop élevées. Dès lors, les STZ auraient le temps d'être activées, puis relaxées pour les mêmes niveaux de contraintes quelle que soit l'épaisseur. Dans le cas d'essais mécaniques avec des vitesses de déformation élevées comme en nano indentation, le nombre initial de STZ par unité de volume dans les films épais est suffisamment important pour maintenir l'équilibre entre le cisaillement des STZ et leur relaxation. Dans les films les plus minces, la quantité de STZ disponibles est insuffisante pour maintenir cet équilibre entre le nombre de STZ activées puis relaxées. Il y aurait alors un manque de STZ susceptibles d'accommoder la déformation et les efforts nécessaires pour indenter augmenteraient. En d'autres termes, cela revient à déceler une différence de sensibilité à la vitesse de déformation. Des essais préliminaires de relaxation ont été effectués en nano indentation et sont présentés dans les perspectives. Les résultats obtenus tendent à montrer que les films les plus fins seraient effectivement plus sensibles à la vitesse de déformation que les films les plus épais, confortant ainsi l'approche théorique présentée.

L'hypothèse reposant sur le nombre de STZ disponibles est reprise sur la figure 4.42 pour expliciter les observations sur les apparitions des bandes de cisaillement sur les films les plus épais d'une part et sur l'absence de bande sur les films les moins épais d'autre part. Dans le cas des films les plus épais, le nombre de STZ disponibles par unité de volume étant plus grand. La distance entre STZ est faible. Le cisaillement d'une STZ



**Figure 4.42** – Schéma des STZ activées (rond blanc) en fonction du nombre de STZ disponibles (petit rond) pour des épaisseurs de film minces de moins de 400 nm (à gauche) et de plus de 400 nm (à droite).

gène des contraintes dans la matière environnante symbolisées par les cercles blancs sur la figure 4.42 (ce point a déjà été évoqué dans le paragraphe 1.4.2.2 sur la description du modèle des STZ). Les STZ non cisailées dans la zone de concentration de contraintes sont donc préférentiellement activées. On crée ainsi de proche en proche une instabilité (trait continu) qui aboutit à la propagation brutale d'une bande de cisaillement quand l'instabilité atteint une longueur critique. Dans le cas des films de moins de 400 nm, la distance entre STZ est trop importante pour générer cette instabilité, du fait du nombre plus restreint de STZ disponibles par unité de volume. Le cisaillement des STZ est donc aléatoire et la relaxation des STZ conduits à des déformations homogènes. On notera que dans notre cas, les SB apparaissent vers 100 nm en nano indentation, ce qui est compatible avec les travaux de Shimizu qui quantifient une longueur critique de cet ordre de grandeur pour l'apparition des bandes de cisaillement [Shimizu et al., 2006].

## Résumé

L'étude sur les effets d'échelle sur le comportement mécanique des verres métalliques sous forme de films minces ont été abordés dans ce chapitre.

- L'observation des propriétés élastiques en diffusion Brillouin montre que les constantes élastiques comme le module de Young et le module de cisaillement ne varient pas et valent respectivement 87 et 33 GPa . En revanche, quand l'épaisseur des films augmente, le coefficient de Poisson diminue de 13 % (0.35-0.4) et le module de compressibilité diminue de 25 % (100-125 GPa). L'expression du rapport du module de cisaillement sur le module de compressibilité [Lewandowski et al., 2005] suggèrent que les films minces en verres métalliques les plus minces pourraient avoir un comportement ductile tandis que les plus épais tendraient vers une transition ductile/fragile. Une comparaison similaire faite sur la déformation plastique [Plummer and Todd, 2011] en fonction du même rapport indique que la plasticité diminuerait avec l'augmentation de l'épaisseur.
- La stabilité du taux de dissipation autour de 0.65 suggère que les mécanismes de déformation ne changent pas avec l'épaisseur ou présentent des caractéristiques identiques. Il est donc possible de supposer que les efforts appliqués sollicitent toujours les STZ.
- La dureté diminue de près de 30 % quand l'épaisseur augmente. Une hypothèse pour expliquer une telle variation pourrait être l'existence d'une sensibilité à la vitesse de déformation dans les verres métalliques en fonction de l'épaisseur des films minces.
- Les films minces sollicités en flexion ont permis de mettre en évidence qu'une loi de comportement de type élasto-plastique parfait pouvait rendre compte du comportement des verres métalliques. De plus, les limites élastiques des films minces se situent autour de 1500 MPa pour tous les films.
- La discussion sur les effets d'échelle tend à expliquer les évolutions respectives de chaque grandeur observée à partir de l'hypothèse que le nombre de zone de cisaillement (STZ) disponibles par unité de volume varie. Les films les plus fins avec moins de STZ présenteraient ainsi un module de compressibilité plus élevé que les films épais qui eux posséderaient un plus grand nombre de STZ. Par ailleurs, les comportements plastiques montreraient l'existence d'une sensibilité à la vitesse de déformation en fonction des épaisseurs des films minces. Cela pourrait être à l'orig-

ine de l'augmentation de la dureté pour les grandes vitesses de déformation en nano indentation et du comportement élasto-plastique parfait en flexion. Cette contradiction apparente pourrait s'expliquer par la capacité des films à maintenir un ratio suffisant de STZ cisainées et de STZ relaxées.

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

## Conclusions

Les travaux de cette thèse constituent une étude exploratoire qui a permis de développer des outils et des procédés afin d'étudier les verres métalliques selon deux axes : l'élaboration et la caractérisation de matériaux amorphes en film mince d'une part, et l'analyse de l'existence d'effets d'échelle intrinsèques ou extrinsèques sur les propriétés mécaniques des verres.

Une revue bibliographique a été réalisée dans **le premier chapitre** sur les matériaux amorphes, leurs comportements mécaniques à froid et les différents types d'essais utilisés, en s'attachant à montrer les avantages et les inconvénients de chacun en regard des phénomènes d'effet d'échelle. Cette partie se termine sur une brève revue de l'élaboration des verres métalliques amorphes en couche mince et sur quelques études portant sur des propriétés fonctionnelles intéressantes.

**Le second chapitre** porte sur les choix faits durant cette thèse quant à l'élaboration des films minces amorphes, l'obtention effective de films minces amorphes et les caractérisations préliminaires nécessaires pour les études mécaniques. En outre, cette partie explicite certains des problèmes cruciaux rencontrés pour ce type d'étude et les solutions apportées ou envisageables.

**Le troisième chapitre** détaille les procédés classiques utilisés en microélectronique et développe les travaux effectués autour de la réalisation des éprouvettes d'essais mécaniques dans les films minces. Un soin particulier a été apporté à la conception du masque utile pour les étapes de lithographie. Il a ainsi été possible d'élaborer des éprouvettes de flexion. D'autres géométries d'éprouvettes ont été dessinées pour des développements ultérieurs, avec par exemple des éprouvettes pour observations in situ sous MET.

Enfin, **le quatrième chapitre** confronte les résultats mécaniques obtenus selon différents types d'essais et apporte un point de vue sur l'existence des effets d'échelle dans les matériaux amorphes.

### Résultats obtenus

- Des films minces amorphes  $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$  ont été élaborés à partir d'une cible unique composée d'un binaire  $\text{Zr}_{72}\text{Ni}_{28}$ , au moyen d'une machine de pulvérisation MS-PVD. Les caractérisations en DRX et MET ont permis de confirmer le caractère amorphe des différents films pour des épaisseurs allant de 100 à 2000 nm, et ce pour des conditions de dépôt variables, notamment en terme de puissance. La géométrie des films imposée par le bâti de pulvérisation a été déterminée et des solutions ont



- été proposées pour déterminer les épaisseurs des films en tout point sur des dépôts lithographiés ou pleine plaque. Les conditions de dépôt ont permis d'obtenir des films minces de faible rugosité (0,25 nm) avec des contraintes internes faibles inférieures à 40 MPa et une solution, reposant sur la variation de la pression d'Argon, a été proposée s'il s'avérait utile de les minimiser ou au contraire de les augmenter. En revanche, il a été impossible de déterminer les propriétés thermiques des films telles que les températures de transition vitreuse et de cristallisation en DSC.
- Des éprouvettes mécaniques ont été élaborées dans des films minces à l'aide de procédés de la microélectronique. Elles ont été dessinées et dimensionnées pour réaliser un masque destiné au procédé classique de lithographie. Ceci permet d'obtenir des formes complexes dans les films minces avec une résolution de l'ordre du micron. Cette résolution est à prendre en compte dans l'éventualité d'un nouveau masque, notamment pour les éprouvettes de moins de 10  $\mu\text{m}$ . Ainsi, les dépôts minces lithographiés permettent d'obtenir des éprouvettes de traction macroscopique pour observation in situ sous MEB ou microscope optique. Des micro-éprouvettes de traction in situ sous MET permettraient d'observer ou de quantifier des efforts, d'analyser la sensibilité à la contrainte isostatique ou à la localisation de contrainte dans des entailles en fonction de la géométrie de celles-ci, mais les essais sur ces dernières n'ont pu être réalisés. Enfin, des éprouvettes de flexion ont été obtenues avec le recours à des gravures chimiques au TMAH. Les temps de gravure ont été optimisés pour minimiser la sous-gravure à l'encastrement. Les éprouvettes ainsi relâchées sont parfaitement droites, témoignant de l'absence de gradient de contrainte dans les films. Les défauts géométriques comme les bavures, la sous-gravure et la résolution de la lithographie ont été identifiées et ont été pris en compte pour les essais mécaniques.
  - Les résultats des analyses du comportement mécanique des films minces ont été obtenus grâce à des mesures de diffusion Brillouin et acoustique picoseconde, des mesures de nano indentation, et des essais de flexion. Toutes les propriétés mécaniques des films minces et leurs évolutions sont résumées dans le tableau 4.2.
  - Les propriétés mécaniques constantes comme le module de Young  $E$  et le module de cisaillement  $\mu$ , confrontés aux observations au MET et à l'homogénéité de la composition dans l'épaisseur des films, laissent penser que les films minces ont la même structure, quelle que soit l'épaisseur. Dans un deuxième temps, la constance du taux de dissipation d'énergie  $R_w$ , révèlent que les mécanismes de déformation sont très proches d'un film à l'autre. Le modèle des zones de cisaillement (STZ), considéré à l'heure actuel comme le plus robuste pour expliquer les mécanismes de déformation, s'impose alors quelles que soient les épaisseurs des films considérés. La diminution du module de compressibilité  $B$  est expliqué avec une hypothèse portant

Propriété	Evolution	Films minces	Transition	Films épais
E (GPa)	→	87-96	-	87-96
$\mu$ (GPa)	→	32	-	32
$R_w$	→	0.65	-	0.65
$\sigma_e$ (MPa)	→	1500	-	1500
$\nu$	↘	0.38	400 nm	0.35
B (GPa)	↘	125	400 nm	100
H (GPa)	↘	8.5	400 - 600 nm	7
$\mu/B$	↗	0.25	400 nm	0.34
SB-indent (nombre)	↗	0	100 nm *	3
SB-indent $h_{moyenne}$ (nm)	↗	0	100 nm *	45
SB-flexion (nombre)	↗	0	200 - 400 nm	4

**Table 4.2** – Tableau récapitulatif des propriétés et des comportements mécaniques des films minces. La colonne "Evolution" correspond à l'évolution des propriétés quand l'épaisseur des films augmente. \* Les transitions observées en nano indentation sur les bandes de cisaillement correspondent à une profondeur d'enfoncement, en aucun cas à une transition sur les épaisseurs de films comme c'est le cas pour les autres propriétés.

sur le nombre de STZ par unité de volume. Les films les plus épais auraient un nombre de STZ disponibles plus important que les films minces et présenterait donc une capacité de compression plus grande.

Par ailleurs, la loi de comportement élasto-plastique parfait convient pour décrire l'allure des courbes obtenues en flexion. Cela conforte la conclusion sur les mécanismes de déformation similaires dans toutes les épaisseurs, et montre que la limite élastique est aussi la même. Par opposition, la dureté en nano indentation diminue quand l'épaisseur augmente. Cette variation pourrait s'expliquer par l'existence d'une sensibilité des films minces d'épaisseurs différentes à la vitesse de déformation. A faible vitesse, les STZ seraient sollicitées de telle sorte qu'un équilibre puisse se créer entre le nombre de STZ cisailées et le nombre de STZ relaxées. Si le nombre de STZ disponibles par unité de volume est important dans les films épais, il y aurait toujours suffisamment de STZ pour accommoder la déformation si la vitesse de déformation augmente. En revanche, un nombre de STZ disponibles plus petit dans les films minces pourrait conduire à une saturation du nombre de STZ cisailées et à une augmentation de l'effort nécessaire à fournir pour déformer plastiquement le matériau.

Enfin, le rapport du module de cisaillement sur le module de compressibilité qui diminue vers les petites épaisseurs traduirait un comportement mécanique ductile avec une déformation plastique importante par comparaison à d'autres matériaux amorphes. Les déformations homogènes en nano indentation pour des enfoncements de moins de 100 nm et pour des essais de flexion sur des films de 200 nm d'épaisseur

le confirment expérimentalement. Au delà de ces limites, des bandes de cisaillement localisées témoignent d'un comportement plus instable. Une fois encore, le faible nombre de STZ disponibles par unité de volume dans les films minces empêcherait la formation d'une instabilité, mûe par des directions préférentielles de contraintes entre des STZ plus proches pour des films plus épais.

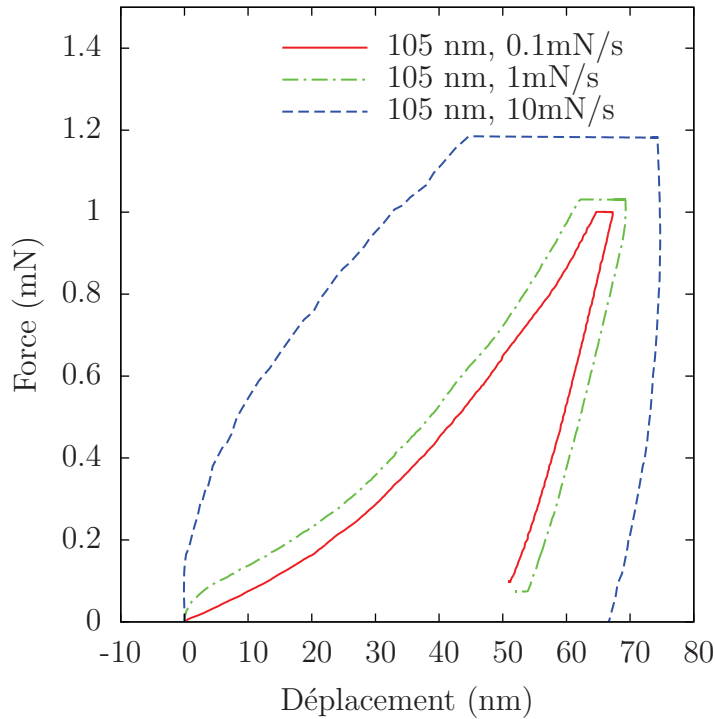
## Perspectives

Comme cela a été présenté dans le chapitre 3, de nombreuses instances ont été dessinées en vue d'obtenir des éprouvettes de traction in situ sous MEB et MET. Ces éprouvettes requièrent encore quelques développements. Elles devraient permettre de s'affranchir des champs de contraintes complexes comme en nano flexion ou en nano indentation, d'obtenir une meilleure estimation des volumes sollicités et enfin de donner accès au suivi de la déformation en continu. A noter qu'une nouvelle machine de micro traction est en cours de construction au sein du laboratoire SIMaP afin d'effectuer des essais sur des films minces de un à plusieurs microns d'épais. Parallèlement, des collaborations sont en cours avec l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve, notamment dans le cadre de la thèse de Matteo Ghidelli qui devraient conduire à des caractérisations mécaniques au moyen de micro-machines capable de solliciter des films très minces selon des sollicitations en traction mais aussi en cisaillement ou avec propagation de fissure [Andre et al., 2007], complétant ainsi la gamme des épaisseurs analysées.

Un deuxième axe de recherche, abordé au cours de cette thèse mais non développé dans ce manuscrit, a consisté à déterminer si les verres métalliques pouvaient présenter sous certaines conditions des comportements visco-élastiques ou visco-plastiques comme la diminution de la dureté pour des vitesses de déformation importantes en nano indentation semble le montrer. Ainsi, des phénomènes de relaxation ont été observés en nano indentation. Les films minces ont été soumis à trois vitesses de mise en charge, 0.1, 1 et 10 mN/s, et à des paliers de maintien en force de 10 secondes comme le montre la figure 4.43 avec les courbes force-déplacement sur un film de 105 nm d'épais.

L'allure des courbes montre des comportements semblables à ceux des polymères pour les vitesses les plus élevées. Les efforts importants en début de charge traduisent une certaine résistance à l'enfoncement qui peut se traduire par une mobilité atomique plus faible lors de sollicitations rapides. De la même façon, l'augmentation du déplacement au début de la décharge semble indiquer que le déplacement de la pointe sous l'effet de la relaxation est plus importante que le retrait mécanique de la pointe. Les vitesses de relaxation ont été extraites ensuite des paliers en force pour les mêmes vitesses de sollicitation et pour toutes les épaisseurs étudiées dans les travaux précédents.

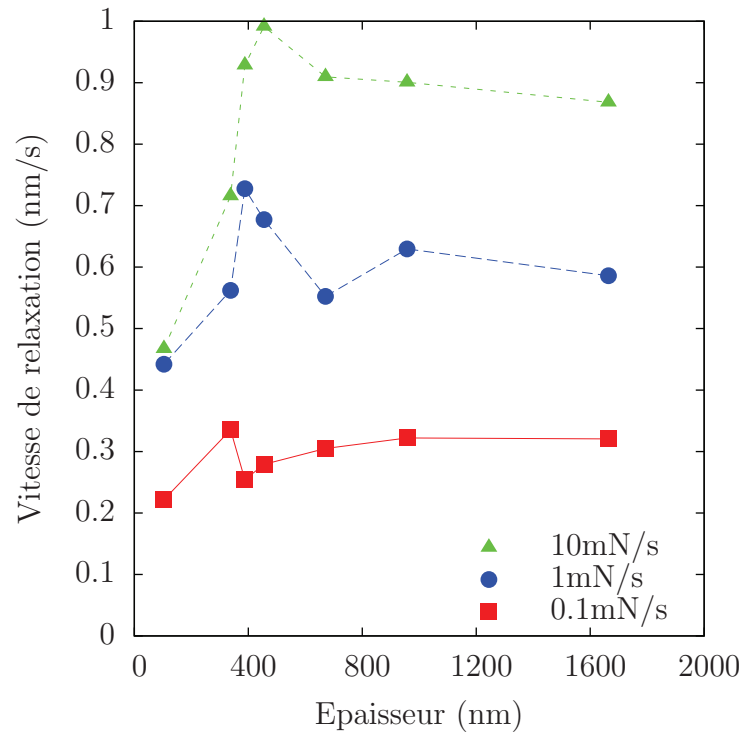
Les vitesses de relaxation augmentent lorsque les vitesses de mise en charge aug-



**Figure 4.43** – Courbes force-déplacement en nanoindentation sur un film de 105 nm pour des vitesses de mise en charge de 0.1, 1 et 10 mN/s.

mentent. Les atomes qui sont sollicités plus vite vont se relaxer d'autant plus vite qu'une énergie plus importante doit être dissipée. Au dessus de 400 nm d'épaisseur, les vitesses de relaxation sont constantes. Elles témoignent d'une même mobilité atomique et probablement du même état structural pour ces épaisseurs. En revanche, les petites épaisseurs montrent des vitesses de relaxation plus faibles suggérant une mobilité atomique limitée. Cette transition autour des films de 200 et 400 nm fait écho aux observations sur la dureté ou le module de compressibilité pour des échelles équivalentes qui ont montré que les films les plus minces pouvaient être plus durs. Ces résultats préliminaires ont mis en évidence l'existence de phénomènes de relaxation dans les verres et la possibilité d'étudier les différences structurales des films minces selon une autre approche. Des essais plus complets combinés à des modélisations par éléments finis permettraient de mettre en évidence l'influence des volumes de matière sollicités sur les mécanismes de déformation observés ainsi que sur l'évolution des gradients de contraintes correspondants.

A partir des résultats obtenus et des conclusions qui en découlent, le recours aux films minces amorphes peut d'abord être orienté selon des problématiques proches de la recherche fondamentale sur l'amélioration des connaissances sur les verres métalliques. En effet, les mécanismes de déformation sont de mieux en mieux cernés et un consensus com-



**Figure 4.44** – Evolution des vitesses de relaxation en fonction de l'épaisseur des films pour des vitesses de mise en charge de 0.1, 1 et 10 mN/s.

mence à émerger au sein de la communauté autour des mécanismes atomiques dictant la déformation des matériaux métalliques amorphes. Cependant, de nombreux points restent à éclaircir sur leur comportement. Les procédés de fabrication de film mince permettent notamment une grande vitesse de refroidissement. Cela crée probablement de plus grands volumes libres dans les films minces que lors de l'élaboration de BMG. Quelle est l'influence des procédés d'élaboration entre la structure d'un amorphe obtenu par pulvérisation et celle d'un BMG ? Ensuite, la sensibilité à la température des films minces reste un sujet ouvert. Si les réponses mécaniques aux petites échelles s'orientent vers une amélioration des propriétés, qu'en est-il de la stabilité thermique des films minces ? Si les TFMG présente des réponses intéressantes quant à leur stabilité thermique, des applications industrielles en micro-électronique ou en micro-mécanique avec des films minces amorphes pourraient voir le jour.

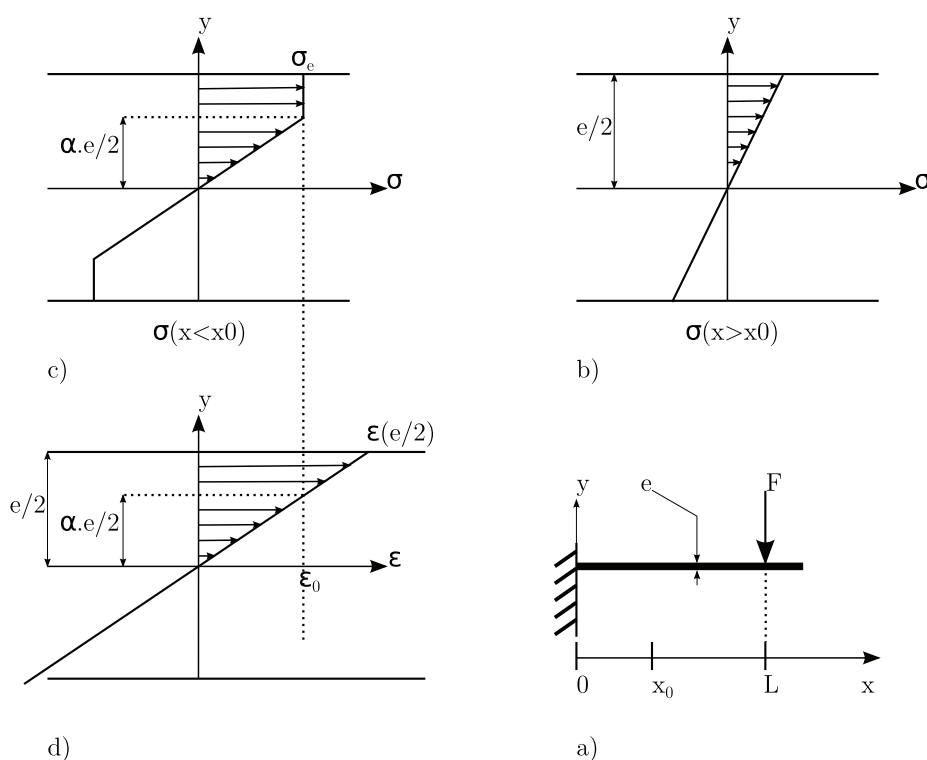
Une autre orientation, plus appliquée, serait alors l'étude des propriétés fonctionnelles des amorphes vis à vis des films minces déjà connus. La thèse de Matteo Ghidelli qui vient de débuter entre le laboratoire SIMaP et l'UCL va ainsi s'intéresser à ces aspects. Elle devrait dans un premier temps prendre le relais sur les développements techniques et scientifiques des éprouvettes micro-mécaniques. Puis elle s'orientera vers l'analyse des

propriétés fonctionnelles des amorphes (électriques, optiques où magnétiques par exemple) vis à vis des matériaux conventionnels.

Les TFMG présentent d'ores et déjà des limites élastiques importantes, des capacités de déformation pouvant varier avec l'épaisseur des films, sont conducteurs et la bonne adhérence observée sur certains substrats a par ailleurs permis d'améliorer la tenue en fatigue de pièce en acier revêtues [Chu et al., 2010]. Le champ des possibles est donc encore vaste en ce qui concerne l'étude des verres métalliques et leurs applications.

# ANNEXE 1 : CALCUL ÉLASTO-PLASTIQUE

Le modèle élastique des poutres en flexion issus de la Résistance des Matériaux (RDM) a permis de dimensionner les éprouvettes afin de pouvoir atteindre leur limite élastique. En revanche, au delà, dans le domaine plastique, ces équations ne sont plus valides pour calculer les déformations de la poutre. Il convient alors d'utiliser un modèle élasto-plastique parfait afin d'estimer plus précisément les déformations.



**Figure 4.45** – a) Schéma de la sollicitation de la poutre. La position  $x_0$  indique la limite entre la partie plastifiée de la poutre à gauche et la partie déformée élastiquement à droite pour une poutre droite sollicitée avec une force  $F$ . b) Profil de la contrainte dans l'épaisseur de la poutre dans le domaine élastique ( $x > x_0$ ). c) Profil de la contrainte dans l'épaisseur de la poutre dans le domaine plastique ( $x < x_0$ ).  $\alpha$  indique la fraction de l'épaisseur de la poutre qui a plastifiée. d) Profil de la déformation pour la même position que pour c).

La figure 4.45.a) représente une poutre droite encastree vue de côté.  $F$  est la force appliquée à la position  $L$  de la poutre d'épaisseur  $e$ , de largeur  $w$ . La position  $x_0$  indique la position de la poutre séparant la partie déformée plastiquement pour  $x < x_0$  de la partie encore dans le domaine élastique pour  $x > x_0$ . Lorsqu'on commence à solliciter une poutre, toute la poutre se trouve dans le domaine élastique ( $x_0=0$ ). La contrainte est donc linéaire dans l'épaisseur de la poutre comme pour le modèle élastique, avec un maximum sur les

surfaces supérieures et inférieures de la poutre, comme présentés sur la figure 4.45.b). Lorsque la contrainte atteint la limite élastique  $\sigma_e$ , la déformation vaut  $\varepsilon_e$  et la poutre va commencer à présenter une déformation plastique. Dans le cas d'un matériau supposé élasto-plastique parfait, la contrainte est constante pour les déformations supérieures à  $\varepsilon_e$  comme le montre la figure 4.45.c). Le coefficient  $\alpha$  indique la fraction de la demi épaisseur qui n'a pas encore plastifié, et où la loi de Hook permet toujours d'exprimer la contrainte en fonction de la déformation telle que  $\sigma = E.\varepsilon$ . La déformation sur les surfaces extérieures augmente avec  $\alpha$  et se détermine à partir de la connaissance de  $\varepsilon_0 = \sigma_0/E$  comme sur la figure 4.45.d).

Le principe fondamental de la statique permet d'écrire :

$$M_f(x) = F(L - x) \quad (4.6)$$

D'après le modèle élasto-plastique parfait précédemment décrit, le moment fléchissant peut se décomposer selon la portion de la poutre toujours dans le domaine élastique, et la portion de la poutre dans le domaine plastique :

$$M_f(x) = 2w \int_0^{\alpha(x).e/2} y\sigma(y)dy + 2w \int_{\alpha(x).e/2}^{e/2} y\sigma_0 dy \quad (4.7)$$

$$M_f(x) = 2w \int_0^{\alpha(x).e/2} Ey^2 \frac{d\theta(x)}{dx} dy + 2w \int_{\alpha(x).e/2}^{e/2} y\sigma_0 dy \quad (4.8)$$

$$M_f(x) = 2w \left[ \frac{E}{3} \frac{d\theta(x)}{dx} \frac{\alpha^3(x).e^3}{8} + \frac{\sigma_0}{2} \left( \frac{e^2}{4} - \frac{\alpha^2(x).e^2}{4} \right) \right] \quad (4.9)$$

$$M_f(x) = \frac{we^2}{4} \left[ \frac{Ee}{3} \alpha^3(x) \frac{d\theta(x)}{dx} + \sigma_0(1 - \alpha^2(x)) \right] \quad (4.10)$$

A partir de 4.6 et 4.10, on exprime :

$$F(L - x) = \frac{we^2}{4} \left[ \frac{Ee}{3} \alpha^3(x) \frac{d\theta(x)}{dx} + \sigma_0(1 - \alpha^2(x)) \right] \quad (4.11)$$

Où on reconnaît l'expression :

$$E.\alpha(x).\frac{e}{2}.\frac{d\theta(x)}{dx} = \sigma_0 \quad (4.12)$$

On en déduit l'expression suivante valable pour  $x_1 < x < x_0$  :

$$\frac{E}{3}.e.\alpha(x).\frac{d\theta(x)}{dx} = \frac{2}{3}\sigma_0 \quad (4.13)$$



On déduit de 4.11 et 4.13 :

$$F(L - x) = \frac{we^2}{4} \left[ \frac{2}{3} \cdot \sigma_0 \cdot \alpha^2(x) + \sigma_0(1 - \alpha^2(x)) \right] \quad (4.14)$$

$$F(L - x) = \frac{w \cdot e^2 \cdot \sigma_0}{4} \left[ 1 - \frac{1}{3} \cdot \alpha^2(x) \right] \quad (4.15)$$

On peut alors exprimer  $\alpha$  en fonction de  $x$  :

$$\alpha(x) = \sqrt{3 \cdot \left( 1 - \frac{4F(L - x)}{w \cdot \sigma_0 \cdot e^2} \right)} \quad (4.16)$$

Si l'on se place à l'instant où l'on commence à plastifier l'élément de poutre, on a à partir de 4.16, tel que  $\alpha(x_0)=1$  :

$$3 \cdot \left( 1 - \frac{4F(L - x_0)}{w \cdot \sigma_0 \cdot e^2} \right) = 1 \quad (4.17)$$

$$\frac{2}{3} = \frac{4F(L - x_0)}{w \cdot \sigma_0 \cdot e^2} \quad (4.18)$$

$$\frac{1}{6} \cdot \frac{w \cdot \sigma_0 \cdot e^2}{F} = L - x_0 \quad (4.19)$$

$$x_0 = L - \frac{w \cdot \sigma_0 \cdot e^2}{6 \cdot F} \quad (4.20)$$

Cette valeur est négative tant que la poutre ne plastifie pas. De même on exprime la valeur limite pour laquelle toute l'épaisseur de la poutre suit une déformation plastique, c'est à dire  $\alpha(x_1) = 0$  :

$$3 \cdot \left( 1 - \frac{4F(L - x_0)}{w \cdot \sigma_0 \cdot e^2} \right) = 0 \quad (4.21)$$

$$L - x_1 = \frac{w \cdot \sigma_0 \cdot e^2}{4F} \quad (4.22)$$

$$x_1 = L - \frac{w \cdot \sigma_0 \cdot e^2}{4F} \quad (4.23)$$

Les conditions du modèle élasto-plastique parfait sont respectées tant que  $x_1 < 0$ . Dans le cas contraire, toute l'épaisseur de la poutre présenterait une déformation plastique et reviendrait à considérer l'encastrement comme une rotule.

Intégration pour la déflexion :

Sur  $[0, x_0]$ ,  $0 < \alpha < 1$ , on détermine la déformée  $f(x)$  à partir de l'équation 4.13 intégrée 2 fois de suite.

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{2 \cdot \sigma_0}{E \cdot e} \frac{1}{\alpha(x)} \quad (4.24)$$

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{\sigma_0^2 \cdot b \cdot e}{3 \cdot E \cdot F} * \left(3 + \frac{12 \cdot F(x-L)}{b \cdot \sigma_0 \cdot e^2}\right)^{\frac{1}{2}} + C \quad (4.25)$$

$$f(x) = \frac{\sigma_0^3 \cdot e^3 \cdot b^2}{54 \cdot E \cdot F^2} * \left(3 + \frac{12 \cdot F(x-L)}{b \cdot \sigma_0 \cdot e^2}\right)^{\frac{3}{2}} + C \cdot x + D \quad (4.26)$$

Les conditions aux limites à l'encastrement (en  $x=0$ ) permettent d'écrire

$$(CL) \begin{cases} f(0) &= 0 \\ f'(0) &= 0 \end{cases}$$

À partir des deux intégrations et des conditions aux limites on calcul D puis C.

$$D = -\frac{1}{54} \frac{w^2 \sigma_0^3 e^3}{E F^2} \left(3 - \frac{12 F L}{w \sigma_0 e^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.27)$$

$$C = -\frac{w \cdot e \cdot \sigma_0^2}{3 E F} \left(3 - \frac{12 F L}{w \sigma_0 e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.28)$$

Sur  $[x_0, L]$ ,  $\alpha = 1$ , on exprime la déformée  $f(x)$  à partir de l'équation 4.14 telle que :

$$F(L-x) = \frac{w e^2}{4} \frac{E e}{3} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \quad (4.29)$$

On isole  $f(x)$  et on intègre 2 fois l'équation avec A et B des constantes

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{12 F}{w E e^3} (L-x) \quad (4.30)$$

$$\frac{df(x)}{dx} = -\frac{6 F}{w E e^3} (L-x)^2 + A \quad (4.31)$$

$$f(x) = \frac{2 F}{w E e^3} (L-x)^3 + A x + B \quad (4.32)$$

On détermine A et B avec les conditions aux limites en  $x=x_0$  telles que :

$$(CL) \begin{cases} f_-(x_0) &= f_+(x_0) \\ f'_-(x_0) &= f'_+(x_0) \end{cases}$$

où  $f_-(x_0)$  et  $f_+(x_0)$  désignent la continuité entre les valeurs de la déformée à gauche et à droite de  $x_0$  et  $f'_-(x_0)$  et  $f'_+(x_0)$  la continuité de la pente en  $x_0$ .

On peut en déduire A et B.

$$A = \frac{we\sigma_0^2}{3EF} \left(3 + \frac{12F(x_0 - L)}{w\sigma_0 e^2}\right)^{\frac{1}{2}} + C + \frac{6F}{wEe^2} (L - x_0)^2 \quad (4.33)$$

$$B = \frac{1}{54} \frac{w^2(e\sigma_0)^3}{EF^2} \left(3 + \frac{12F(x_0 - L)}{w\sigma_0 e^2}\right)^{\frac{3}{2}} + Cx_0 + D - \frac{2F}{wEe^3} (L - x_0)^3 - Ax_0 \quad (4.34)$$

On peut ainsi exprimer le déplacement de la poutre en tout point en fonction de la force appliquée par le calcul de  $x_0$ , A, B, C, D.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- Andre, N., Coulombier, M., Delongueville, V., Fabregue, D., Gets, T., Gravier, S., Pardoën, T. and Raskin, J. (2007). Microfabrication-based nanomechanical laboratory for testing the ductility of submicron aluminium films. *Microelectronic Engineering* 84, 2714–2718. [104, 179]
- Aoki, K., Masumoto, T. and Suryanarayana, C. (1986). Crystallization of amorphous Zr-Ni alloys In the presence of H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and argon gases. *Journal of Materials Science* 21, 793–798. [67, 68]
- Argon, A. S. (1979). Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica* 27, 47–58. [24, 25, 28]
- Asami, K., Akiyama, E., Murakami, Y., Kimura, H. M., Kikuchi, M. and Hashimoto, K. (1995). In-door atmospheric corrosion behavior of rapidly quenched amorphous Zr-Cu alloys. *Materials Science Forum* 185-188, 789–798. [65, 66]
- Ashby, M. F. and Greer, A. L. (2006). Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia* 54, 321–326. [5]
- Bernal, J. D. and Mason, J. (1960). Packing of Spheres : Co-ordination of Randomly Packed Spheres. *Nature* 188, 910–911. [16]
- Bhushan, B. and Li, X. (1997). Materials research. *Journal of Materials Research* 12, 59. [145]
- Blétry, M. (2004). Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse des verres métalliques massifs base zirconium. PhD thesis, Grenoble INP. [24]
- Buckel, W. and Hilsch, R. (1954). Einfluss der Kondensation bei tiefen Temperaturen auf den elektrischen Widerstand und die Supraleitung für verschiedene Metalle. *Symposium A Quarterly Journal in Modern Foreign Literatures* 138, 109–120. [5, 54]
- Burgess, T. and Ferry, M. (2009). Nanoindentation of metallic glasses. *Materials Today* 12, 24–32. [42]
- Cao, A., Cheng, Y. and Ma, E. (2009). Structural processes that initiate shear localization in metallic glass. *Acta Materialia* 57, 5146–5155. [28]
- Charleux, L. (2006). Micromécanique de l'essai d'indentation : expériences et simulations. PhD thesis, Grenoble INP. [49, 148, 149]

- Chen, C., Pei, Y. and De Hosson, J. (2010). Effects of size on the mechanical response of metallic glasses investigated through in situ TEM bending and compression experiments. *Acta Materialia* 58, 189–200. [42, 43, 47, 48, 169]
- Chen, H. M., Huang, J. C., Song, S. X., Nieh, T. G. and Jang, J. S. C. (2009). Flow serration and shear-band propagation in bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters* 94, 141914. [32]
- Chen, H. S. (1974). Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica* 22, 1505–1511. [17]
- Cheng, Y., Han, Z., Li, Y. and Ma, E. (2009). Cold versus hot shear banding in bulk metallic glass. *Physical Review B* 80, 1–6. [51]
- Cheng, Y., Sheng, H. and Ma, E. (2008). Relationship between structure, dynamics, and mechanical properties in metallic glass-forming alloys. *Physical Review B* 78, 1–7. [16]
- Chiang, P.-t., Chen, G.-j., Jian, S.-r., Shih, Y.-h., Jang, J. S.-c. and Lai, C.-h. (2010). Surface Antimicrobial Effects of  $\text{Zr}_{61}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}\text{Si}_4$  Thin Film Metallic Glasses on *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter baumannii* and *Candida albicans*. *Fooyin Journal of Health Sciences* 2, 12–20. [59]
- Chu, C. W., Jang, J. S. C., Chen, G. J. and Chiu, S. M. (2008). Characteristic studies on the Zr-based metallic glass thin film fabricated by magnetron sputtering process. *Surface and Coatings Technology* 202, 5564–5566. [54]
- Chu, J., Huang, J., Jang, J., Wang, Y. and Liaw, P. (2010). Thin film Metallic Glasses : Preparations, Properties, and Applications. *Journal of Materials Science* 62, 19–24. [54, 55, 56, 57, 58, 182]
- Dalla Torre, F. H., Klaumünzer, D., Maaß, R. and Löffler, J. F. (2010). Stick-slip behavior of serrated flow during inhomogeneous deformation of bulk metallic glasses. *Acta Materialia* 58, 3742–3750. [32]
- Demetriou, M., Veazey, C., Harmon, J., Schramm, J. and Johnson, W. (2008). Stochastic Metallic-Glass Cellular Structures Exhibiting Benchmark Strength. *Physical Review Letters* 101, 2–5. [30]
- Dubach, A., Raghavan, R., Löffler, J. F., Michler, J. and Ramamurty, U. (2009). Micropillar compression studies on a bulk metallic glass in different structural states. *Scripta Materialia* 60, 567–570. [34, 35, 45, 47, 48, 52, 136, 144, 152, 167]
- Dudonis, J., Brucas, R. and Miniotas, A. (1996). Synthesis of amorphous Zr—Cu alloys by magnetron co-sputtering. *Thin Solid Films* 275, 164–167. [63, 64]

- Elsholz, F., Scharfenorth, C., Seewald, G., Eichler, H. J. and Rosenfeld, A. (2005). Roughness evolution in thin film growth of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . *Journal of Applied Physics* *98*, 1–19. [79]
- Fabrègue, D., Andre, N., Coulombier, M., Raskin, J. P., Pardoën, T. and Fabre, D. (2007). Multipurpose nanomechanical testing machines revealing the size-dependent strength and high ductility of pure aluminium submicron films. *Micro & Nano Letters* *2*, 13–16. [13]
- Frank, F. C. (1952). Supercooling of Liquids. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* *215*, 43–46. [16]
- Freund, L. B. and Suresh, S. (2004). *Thin Film Materials : Stress, Defect Formation and Surface Evolution*; electronic version. Cambridge Univ. Press, Cambridge. [10, 12, 74]
- Georgarakis, K., Aljerf, M., Li, Y., LeMoulec, A., Charlot, F., Yavari, A. R., Chornokhvestenko, K., Tabachnikova, E., Evangelakis, G. A., Miracle, D. B., Greer, A. L. and Zhang, T. (2008). Shear band melting and serrated flow in metallic glasses. *Applied Physics Letters* *93*, 031907. [32]
- Golovin, Y., Ivolgin, V., Khonik, V., Kitagawa, K. and Tyurin, A. (2001). Serrated plastic flow during nanoindentation of a bulk metallic glass. *Scripta Materialia* *45*, 947–952. [41, 42]
- Gravier, S. (2006). *Comportement mécanique des verres métalliques massifs - Effet d'une cristallisation partielle*. PhD thesis, Grenoble INP. [23, 27, 59, 148, 149, 152]
- Greer, a., Castellero, a., Madge, S., Walker, I. and Wilde, J. (2004). Nanoindentation studies of shear banding in fully amorphous and partially devitrified metallic alloys. *Materials Science and Engineering A* *375-377*, 1182–1185. [41, 50, 144]
- Guo, H., Yan, P. F., Wang, Y. B., Tan, J., Zhang, Z. F., Sui, M. L. and Ma, E. (2007). Tensile ductility and necking of metallic glass. *Nature Materials* *6*, 735–739. [36, 37, 57]
- Guo, Q., Noh, J. H., Liaw, P. K., Rack, P. D., Li, Y. and Thompson, C. V. (2010). Density change upon crystallization of amorphous Zr-Cu-Al thin films. *Acta Materialia* *58*, 3633–3641. [54]
- Guo, Q., Zhang, L., Zeiger, A. S., Li, Y., Van Vliet, K. J. and Thompson, C. V. (2011). Compositional dependence of Young's moduli for amorphous Cu-Zr films measured using combinatorial deposition on microscale cantilever arrays. *Scripta Materialia* *64*, 41–44. [125]

- Haff, P. K. and Switkowski, Z. E. (1976). Sputtering of binary compounds. *Applied Physics Letters* 29, 549–551. [68]
- Han, Z., Wu, W., Li, Y., Wei, Y. and Gao, H. (2009). An instability index of shear band for plasticity in metallic glasses. *Acta Materialia* 57, 1367–1372. [22, 49]
- Ichitsubo, T., Matsubara, E., Saida, J. and Chen, H.-S. (2005). Local Structure and Glass Transition in Zr-Based Binary Amorphous Alloys. *Materials Transactions* 46, 2282–2286. [80, 83]
- Idrissi, H., Wang, B., Colla, M. S., Raskin, J. P., Schryvers, D. and Pardoën, T. (2011). Ultrahigh strain hardening in thin palladium films with nanoscale twins. *Advanced Materials* 23, 2119–22. [14]
- Idrus, R. M. and Grundy, P. J. (1994). The Crystallization Of Thin Ni-Zr Alloys Observed In The Diffraction Mode of An Electron-Microscope. *Journal of Physics D-Applied Physics* 27, 129–132. [63]
- Inoue, A. (2000). Mechanical properties of Zr-based bulk glassy alloys containing nanoscale compound particles. *Intermetallics* 8. [18, 47]
- Inoue, A., Nishiyama, N. and Kimura, H. (1997). Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> alloy cylinder of 72 mm in diameter. [17]
- Inoue, A., Ohtera, K., Kita, K. and Masumoto, T. (1988). New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. *Japanese Journal of Applied Physics* 27, L2248–L2251. [17]
- Inoue, A., Zhang, T., Itoi, T. and Takeuchi, A. (1997). New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloy with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. *Materials Transactions* 38, 359–362. [17]
- Inoue, A., Zhang, T. and Masumoto, T. (1990). Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Materials Transactions* 31, 177–183. [17]
- Jang, J.-i., Yoo, B.-G., Kim, Y.-J., Oh, J.-H., Choi, I.-C. and Bei, H. (2011). Indentation size effect in bulk metallic glass. *Scripta Materialia* 64, 753–756. [45, 46, 52]
- Jiang, W. H., Jiang, F., Liu, F. X., Choo, H., Liaw, P. K. and Qiu, K. Q. (2006). Temperature dependence of serrated flows in compression in a bulk-metallic glass. *Applied Physics Letters* 89, 261909. [51]

- Kimura, H. M., Asami, K., Inoue, A. and Masumoto, T. (1993). The Oxidation Of Amorphous Zr-Base Binary-Alloys In Air. *Corrosion Science* 35, 909–915. [67]
- Klaumunzer, D., Maaß, R., Torre, F. H. D. and Löffler, J. F. (2010). Temperature-dependent shear band dynamics in a Zr-based bulk metallic glass. *Applied Physics Letters* 96, 061901. [51]
- Klement, W., Willens, R. H. and Duwez, P. O. L. (1960). Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature* 187, 869–870. [17]
- Kumar, G., Tang, H. X. and Schroers, J. (2009). Nanomoulding with amorphous metals. *Nature* 457, 868–872. [25, 138]
- Lai, Y., Lee, C., Cheng, Y., Chou, H., Chen, H., Du, X., Chang, C., Huang, J., Jian, S., Jang, J. and Nieh, T. (2008). Bulk and microscale compressive behavior of a Zr-based metallic glass. *Scripta Materialia* 58, 890–893. [47, 48, 52, 53]
- Lee, C. J., Huang, J. C. and Nieh, T. G. (2007). Sample size effect and microcompression of  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$  metallic glass. *Applied Physics Letters* 91, 161913. [47, 48]
- Lewandowski, J. J. and Greer, A. L. (2005). Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nature Materials* 5, 15–18. [26, 136]
- Lewandowski, J. J., Wang, W. H. and Greer, a. L. (2005). Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters* 85, 77–87. [131, 133, 162, 174]
- Li, F., Liu, X., Hou, H., Chen, G. and Li, M. (2009). Atomic scale calculation of the free volume in  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  metallic glass. *Intermetallics* 17, 98–103. [82]
- Li, N., Chan, K. C. and Liu, L. (2008). The indentation size effect in  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  bulk metallic glass. *Journal of Physics D : Applied Physics* 41, 155415. [40, 44, 45, 46, 130, 136]
- Liu, L. and Zhang, J. (2001). Formation of Zr-Ni-based amorphous alloys with wide supercooled liquid region by mechanical alloying. *Materials Research Bulletin* 36, 2073–2082. [82]
- Liu, X., Hui, X., Chen, G. and Liu, T. (2009). Local atomic structures in Zr-Ni metallic glasses. *Physics Letters A* 373, 2488–2493. [82]
- Lu, J., Ravichandran, G. and Johnson, W. (2003). Deformation behavior of the  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures. *Acta Materialia* 51, 3429–3443. [22]



- Malhaire, C., Ignat, M., Dogheche, K., Brida, S., Josserond, C. and Debove, L. (2007). Realization of thin film specimens for micro tensile tests. *Transducers and Eurosensors 07* 1, 623–626. [102, 115]
- Malhaire, C., Seguineau, C., Ignat, M., Josserond, C., Debove, L., Brida, S., Desmarres, J.-M. and Lafontan, X. (2009). Experimental setup and realization of thin film specimens for microtensile tests. *The Review of scientific instruments* 80, 023901. [102, 103, 114]
- Mao, M. (1996). Reversible enthalpy relaxation in Zr<sub>67</sub>(Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>33</sub> metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 207, 633–636. [82]
- Mayadas, A. and Shatzkes, M. (1970). Electrical-resistivity model for polycrystalline films : the case of arbitrary Reflection at external surfaces. *Physical Review B* 1, 1382–1389. [20]
- Minemura, T., van den Broek, J. J. and Daams, J. L. C. (1988). Formation and thermal stability of amorphous Cu-Zr thin films deposited by coevaporation. *Journal of Applied Physics* 63, 4426–4430. [63, 64]
- Moch, P., Djemia, P. and Ganot, F. (2001). Tool for studying the elastic properties of thin layers and multilayers : Brillouin spectroscopy. *Vide-Science Technique et Applications* 56. [116]
- Nagase, T., Nakamura, M. and Umakoshi, Y. (2007). Electron irradiation induced nanocrystallization in Zr<sub>66.7</sub>Ni<sub>33.3</sub> amorphous alloy and Zr<sub>60</sub>Al<sub>15</sub>Ni<sub>25</sub> metallic glass. *Intermetallics* 15, 211–224. [82]
- Nix, W. D. and Gao, H. (1998). Indentation size effects in crystalline materials : a law for strain plasticity. *Science* 46, 411–425. [40]
- Ohring, M. (2002). *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*. pp. –. Academic Press San Diego. [78]
- Oliver, W. and Pharr, G. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7, 1564–1583. [40]
- Oliver, W. C. and Pharr, G. M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* 19, 3–20. [40, 143]
- Peker, A. and Johnson, W. L. (1993). A highly processable metallic glass : Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>CU<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub>. *October* 63, 2342–2344. [17]

- Plummer, J. D. and Todd, I. (2011). Implications of elastic constants, fragility, and bonding on permanent deformation in metallic glass. *Applied Physics Letters* 98, 021907. [130, 131, 134, 136, 174]
- Safi, A. (2007). Conception, fabrication et application d'un microlaboratoire on chip : Etude des propriétés mécaniques de films minces de titane. Technical report. [65, 92]
- Schroers, J., Nguyen, T., O'Keeffe, S. and Desai, A. (2007). Thermoplastic forming of bulk metallic glass—Applications for MEMS and microstructure fabrication. *Materials Science and Engineering : A* 449-451, 898–902. [25]
- Schuh, C. A. and Nieh, T. (2003). Defense Technical Information Center Compilation Part Notice. *Materials Research Society* 740. [15, 41, 122, 123, 167]
- Schuster, B. E., Wei, Q., Hufnagel, T. C. and Ramesh, K. T. (2008). Size-independent strength and deformation mode in compression of a Pd-based metallic glass. *Acta Materialia* 56, 5091–5100. [35, 47, 48, 52]
- Sheng, H. W., Luo, W. K., Alamgir, F. M., Bai, J. M. and Ma, E. (2006). Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature* 439, 419–25. [17]
- Shibata, A., Sone, M. and Higo, Y. (2010). Characterization of deformation-induced structural change of Pd<sub>78</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16</sub> metallic glass using a micro-sized cantilever-beam specimen. *Scripta Materialia* 62, 309–312. [27]
- Shimizu, F., Ogata, S. and Li, J. (2006). Yield point of metallic glass. *Acta Materialia* 54, 4293–4298. [173]
- Signoriello, G., Beghi, M., Rusconi CLerici, A. and Spinola, G. (2006). Complete elastic characterization of a silica layer by Brillouin scattering. *EuroSime 2006. 7th International Conference on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems, 2006.* 44, 1–5. [117]
- Song, S., Bei, H., Wadsworth, J. and Nieh, T. (2008). Flow serration in a Zr-based bulk metallic glass in compression at low strain rates. *Intermetallics* 16, 813–818. [30]
- Spaepen, F. (1977). A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica* 25, 407–415. [24]
- Thomann, A. L., Pavius, M., Brault, P., Gillon, P., Sauvage, T., Andreazza, P. and Pineau, A. (2006). Plasma sputtering of an alloyed target for the synthesis of Zr-based metallic glass thin films. *Applied Physics A : Materials Science and Processing* 84, 465–470. [68, 69]

- Thomsen, C., Strait, J., Vardeny, Z., Maris, H. and Tauc, J. (1984). Coherent Phonon Generation and Detection by Picosecond Light Pulses. *Physical Review Letters* 53, 3–6. [119]
- Thornton, J. A. and Hoffman, D. W. (1989). Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films* 171, 5–31. [73]
- Thornton, J. A., Tabock, J. and Hoffman, D. W. (1979). Internal stresses in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 64, 111–119. [73]
- Tian, L., Cheng, Y.-Q., Shan, Z.-W., Li, J., Wang, C.-C., Han, X.-D., Sun, J. and Ma, E. (2012). Approaching the ideal elastic limit of metallic glasses. *Nature Communications* 3, 609. [37, 38, 57, 164, 166]
- Vinogradov, A. (2010). On shear band velocity and the detectability of acoustic emission in metallic glasses. *Scripta Materialia* 63, 89–92. [32]
- Volkert, C. A., Donohue, A. and Spaepen, F. (2008). Effect of sample size on deformation in amorphous metals. *Journal of Applied Physics* 103. [33, 34, 47, 48]
- Walz, B., Oelhafen, P., Guntherodt, H. J. and Baiker, A. (1989). Surface Oxidation Of Amorphous Ni-Zr Alloys. *Applied Surface Science* 37, 337–352. [67]
- Wang, Y., Wang, J. and Li, C. (2011). Effect of Si, Pd and La additions on glass forming ability and thermal stability of Zr-Ni-based amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 509, 3262–3268. [82]
- Wright, W. J., Samale, M., Hufnagel, T., LeBlanc, M. and Florando, J. (2009). Studies of shear band velocity using spatially and temporally resolved measurements of strain during quasistatic compression of a bulk metallic glass. *Acta Materialia* 57, 4639–4648. [29, 30, 31]
- Wu, F., Zhang, Z. and Mao, S. (2009). Size-dependent shear fracture and global tensile plasticity of metallic glasses. *Acta Materialia* 57, 257–266. [29]
- Xie, S. and George, E. (2008). Hardness and shear band evolution in bulk metallic glasses after plastic deformation and annealing. *Acta Materialia* 56, 5202–5213. [42, 154, 158, 167]
- Yamamura, Y. and Tawara, H. (1996). Energy dependence of ion-induced sputtering Yields from monoatomic solids at normal incidence. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 62, 149–253. [68]

- Yamasaki, M., Habazaki, H., Asami, K. and Hashimoto, K. (2000). Oxidation behavior of amorphous Ni-Zr and Ni-Zr-Sm alloys. *Journal Of The Electrochemical Society* 147, 4502–4506. [66]
- Yang, B. and Nieh, T. (2007). Effect of the nanoindentation rate on the shear band formation in an Au-based bulk metallic glass. *Acta Materialia* 55, 295–300. [40, 41, 45, 46, 48, 52]
- Yang, Y. and Liu, C. T. (2011). Size effect on stability of shear-band propagation in bulk metallic glasses : an overview. *Journal of Materials Science* 47, 1–13. [30, 53]
- Yang, Y., Ye, J. C., Lu, J., Liaw, P. K. and Liu, C. T. (2010). Characteristic length scales governing plasticity/brittleness of bulk metallic glasses at ambient temperature. *Applied Physics Letters* 96, 011905. [52, 53]
- Yang, Y., Ye, J. C., Lu, J., Liu, F. X. and Liaw, P. K. (2009). Effects of specimen geometry and base material on the mechanical behavior of focused-ion-beam-fabricated metallic-glass micropillars. *Acta Materialia* 57, 1613–1623. [48]
- Ye, J., Lu, J., Yang, Y. and Liaw, P. (2009a). Study of the intrinsic ductile to brittle transition mechanism of metallic glasses. *Acta Materialia* 57, 6037–6046. [29, 30]
- Ye, J. C., Lu, J., Yang, Y. and Liaw, P. K. (2009b). Extraction of bulk metallic-glass yield strengths using tapered micropillars in micro-compression experiments. *Intermetallics* 18, 1–9. [48]
- Zhang, H., Maiti, S. and Subhash, G. (2008). Evolution of shear bands in bulk metallic glasses under dynamic loading. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 56, 2171–2187. [50]
- Zhang, W., Yi, L., Tu, J., Chang, P., Mao, D. and Wu, J. I. N. (2005). Roughness and Texture Correlation of Al Films. *Journal of Electronic materials* 34, 1307–1309. [79]
- Zhang, Y. and Greer, A. L. (2006). Thickness of shear bands in metallic glasses. *Applied Physics Letters* 89, 071907. [26]
- Zhang, Z., Eckert, J. and Schultz, L. (2003). Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of Zr<sub>59</sub>Cu<sub>20</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>8</sub>Ti<sub>3</sub> bulk metallic glass. *Acta Materialia* 51, 1167–1179. [26]
- Zhang, Z. F., Eckert, J. and Schultz, L. (2004). Fatigue and Fracture Behavior of Bulk Metallic Glass. *Metallurgical and Materials Transactions A* 35, 3489–3498. [25, 26, 36]

- Zhu, Z., Liu, C. and Member, A. (2000). Micromachining process simulation using a continuous cellular automata method. *Journal of Microelectromechanical Systems* 9, 252–261. [96]

# INDEX

---

- ACES, 98
- Adatome, 11
- Amorphe, 16
- Argon, modèle d', 24
- Atomic Force Microscope, AFM, 124
  
- Bandes de cisaillement, 26, 42
- Barrière d'énergie de liaison,  $E_a$ , 11
- Bulk Metallic glass, BMG, 16
  
- Chemical Vapor Deposition, CVD, 54
- Cible, 69
- Coefficient de Poisson, 132
- Composition, 68, 83
- Conductivité, 13, 21
- Continuous Stiffness Measurment, CSM, 46
- Contrainte interne, 73, 77
- Croissances des films minces, 12
  
- Deep Reactive Ion Etching, 97
- Differential Scanning Calorimetry, DSC, 19
- Diffraction des rayons X, DRX, 80
- Diffusion Brillouin, 115, 116
- Dureté, 45
  
- Film mince de verre métallique, 47
- Focus Ion Beam, FIB, 33
  
- Glass Forming Ability, GFA, 18
- Gravure,
  - en face arrière, 94
  - en voie humide, 92
  - en voie sèche, 97
  
- Hall-Petch, loi de, 15
- Icosaèdre, 16
  
- Indentation Size Effect, ISE, 45
- Indice d'instabilité de bande de cisaillement
  - S,, voir Shear Band Instability index
  
- Lift off, 91
- Limite élastique, 47
- Lithographie, 91
  
- Marche de cisaillement, 29
- Masse volumique, 80
- Matrice de rigidité, 116
- Melt spinning, 17
- Micropiliers, 33
- Module,
  - de Young, 131
  - de cisaillement, 131
  - de compressibilité, 132
  
- Nanoindentation, 40, 137
  
- Physical Vapor Deposition, PVD, 54, 70
  
- Résine, 89
- Rigidité, 50
- Rugosité, 79
  
- Shear Band Instability index, SBI, 50
- Shear Band, SB , voir Bandes de cisaillement
- Shear offset, voir Marche de cisaillement
- Shear Transformation Zone (En), STZ, Zone de cisaillement (Fr), 24, 27
  
- Silicium, 88
- Spaepen, modèle de, 23
- Spin coating, 90

STZ, 28  
STZ, Shear Transformation Zone (En), Zone  
de cisaillement (Fr), 38  
  
Température de transition vitreuse, 18, 19,  
22, 23, 82  
Température de transition vitreuse,  $T_g$ , 18  
Thin Film Metallic Glass, 54  
Thin Film Metallic Glass, TFMG, 47  
  
Viscosité, 23  
Vitreloy 1, 18  
Volume libre, 17  
  
Wafer, 88